

Chemie der Kohlenstoffv...

Organic Chemistry

Verzeichnis der erschienenen Bände.

Akustik. Theoret. Physik I. Teil: Mechanik u. Akustik. Von Dr. Gust. Jäger, Professor an der Universität Wien. Mit 19 Abbildungen. Nr. 76.

— **Musikalische**, v. Dr. Karl L. Schäfer, Dozent an der Universität Berlin. Mit 35 Abbild. Nr. 21.

Algebra. Arithmetik und Algebra von Dr. Herm. Schubert, Professor an der Gelehrtenschule d. Johanneums

Arbeiterfrage. Die gewerbliche, von Werner Sombart, Professor an der Universität Breslau. Nr. 209.

Arithmetik und Algebra von Dr. Herm. Schubert, Professor an der Gelehrtenschule des Johanneums in Hamburg. Nr. 47.

— — Beispielsammlung zur Arithmetik und Algebra. 2765 Aufgaben, systematisch geordnet. von Dr. Hermann

Alp
T
a
n
u
Alt
S
E
Alt
I
F
9
A
I
Y
Anc
S
Anc
r
a

Library

of the

University of Wisconsin

PRESENTED BY

Prof. Edward Kremers

— — — Repetitorium und Aufgabensammlung 3. Differentialrechnung v. Dr. Friedr. Junfer, Prof. am Realgymnasium und an der Realanstalt in Ulm. Mit 42 Fig. Nr. 146.

— — — II: Integralrechnung. Von Dr. Friedr. Junfer, Prof. a. Realgymnasium und an der Realanstalt in Ulm. Mit 89 Fig. Nr. 88.

— — — Repetitorium und Aufgabensammlung zur Integralrechnung von Dr. Friedr. Junfer, Prof. am Realgymnasium und an der Realanstalt in Ulm. Mit 50 Fig. Nr. 147.

— **Niedere**, von Prof. Dr. Benedikt Sporer in Ebingen. Mit 5 Fig. Nr. 53.

von Friedrich Barth, Obergeringieur in Nürnberg. 1. Teil: Die mit Dampf betriebenen Motoren. Mit 14 Abbildungen. Nr. 224.

Bewegungsspiele von Dr. E. Kohlrausch, Professor am Kgl. Kaiser-Wilhelms-Gymnasium zu Hannover. Mit 14 Abbild. Nr. 96.

Biologie der Pflanzen von Dr. W. Migula, Prof. a. d. Techn. Hochschule Karlsruhe. Mit 50 Abbild. Nr. 127.

Biologie der Tiere I: Entstehung u. Weiterbild. d. Tierwelt, Beziehungen zur organischen Natur v. Dr. Heinr. Simroth, Professor a. d. Universität Leipzig. Mit 33 Abbild. Nr. 131.

b
n
i
t
r
r
t
t
t
a
n
it

Sammlung Götschen Je in elegantem Leinwandband 80 Pf.

6. J. Götschen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

- Biologie der Tiere II: Beziehungen** d. Tierzurorgan. Natur v. Dr. Heinr. Simroth, Prof. an der Universität Leipzig. Mit 35 Abbild. Nr. 132.
- Gleidyerei.** Textil-Industrie III: Wäscherei, Bleicherei, Färberei und ihre Hilfsstoffe von Wilhelm Massot, Lehrer an der Preuß. höh. Fachschule f. Textilindustrie in Krefeld. Mit 28 Fig. Nr. 186.
- Brant.** Hans Sachs und Johann Sischart nebst einem Anhang: Brant und Hutten. Ausgew. u. erläut. von Prof. Dr. Jul. Sahr. Nr. 24.
- Buchführung.** Lehrgang der einfachen u. dopp. Buchhaltung von Rob. Stern, Oberlehrer der Off. Handelslehranst. u. Doz. d. Handelshochschule 3. Leipzig. Mit vielen Formularen. Nr. 115.
- Buddha** von Professor Dr. Edmund Hardy in Bonn. Nr. 174.
- Gurgenkunde, Abriß der,** von Hofrat Dr. Otto Piper in München. Mit 30 Abbild. Nr. 119.
- Chemie, Allgemeine und physikalische,** von Dr. Max Rudolphi, Doz. a. d. Techn. Hochschule in Darmstadt. Mit 22 Figuren. Nr. 71.
- **Anorganische,** von Dr. Jos. Klein in Walldorf. Nr. 37.
 - siehe auch: Metalloide.
 - **Organische,** von Dr. Jos. Klein in Walldorf. Nr. 38.
 - **der Kohlenstoffverbindungen** von Dr. Hugo Bauer, Assistent am chem. Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule Stuttgart. I. II: Allphatische Verbindungen. 2 Teile. Nr. 191. 192.
 - **III: Karbonnflische Verbindungen.** Nr. 193.
 - **IV: Heterocnflische Verbindungen.** Nr. 194.
- Chemisch-Technische Analyse** von Dr. G. Lunge, Professor an der Eidgenöss. Polytchn. Schule in Zürich. Mit 16 Abbild. Nr. 195.
- Eid, Der.** Geschichte des Don Ruy Diaz, Grafen von Bivar. Von J. G. Herder. Hrsg. und erläutert von Prof. Dr. E. Naumann in Berlin. Nr. 36.
- Dampfkessel, Die.** Kurzgefaßtes Lehrbuch mit Beispielen für das Selbststudium u. d. praktischen Gebrauch von Friedrich Barth, Obergeringieur in Nürnberg. Mit 67 Figuren. Nr. 9.
- Dampfmaschine, Die.** Kurzgefaßtes Lehrbuch m. Beispielen für das Selbststudium und den prakt. Gebrauch von Friedrich Barth, Obergeringieur in Nürnberg. Mit 48 Figuren. Nr. 8.
- Dichtungen a. mittelhochdeutscher Frühzeit.** In Auswahl m. Einltg. u. Wörterb. herausgegeb. v. Dr. Herm. Jansen in Breslau. Nr. 137.
- Diatriehen.** Kudrun u. Dietrichen. Mit Einleitung und Wörterbuch von Dr. O. L. Jiriczek, Professor an der Universität Münster. Nr. 10.
- Differentialrechnung** von Dr. Frdr. Junfer, Prof. am Realgymn. u. a. d. Realanst. in Ulm. Mit 68 Fig. Nr. 87.
- **Repetitorium u. Aufgabensammlung** 3. Differentialrechnung von Dr. Frdr. Junfer, Prof. am Realgymnasium und an der Realanstalt in Ulm. Mit 42 Figuren. Nr. 146.
- Eddalieder** mit Grammatik, Übersetzung und Erläuterungen von Dr. Wilhelm Ranisch, Gymnasial-Oberlehrer in Osnabrück. Nr. 171.
- Eisenhüttenkunde** von A. Krauß, dipl. Hütteningen. I. Teil: Das Roheisen. Mit 17 Fig. u. 4 Tafeln. Nr. 152.
- II. Teil: Das Schmiedeseisen. Mit 25 Figuren und 5 Tafeln. Nr. 153.
- Elektrizität.** Theoret. Physik III. Teil: Elektrizität u. Magnetismus. Von Dr. Gust. Jäger, Professor a. d. Univers. Wien. Mit 33 Abbildgn. Nr. 78.
- Elektrotechnik.** Einführung in die moderne Gleich- und Wechselstromtechnik von J. Herrmann, Professor der Elektrotechnik an der Kgl. Techn. Hochschule Stuttgart. I: Die physikalischen Grundlagen. Mit 47 Fig. Nr. 196.
- II: Die Gleichstromtechnik. Mit 74 Figuren. Nr. 197.
- III: Die Wechselstromtechnik. Mit 109 Figuren. Nr. 198.

Sammlung Götschen In elegantem Leinwandband 80 Pf.

G. J. Götschen'sche Verlags-handlung, Leipzig.

- Erdmagnetismus, Erdstrom, Polarlicht** von Dr. A. Nippoldt jr., Mitgl. des Kgl. Preuß. Meteorolog. Inst. zu Potsdam. Mit 14 Abbild. und 3 Tafeln. Nr. 175.
- Ethik** von Dr. Thomas Achelis in Bremen. Nr. 90.
- Färberei. Textil-Industrie III:** Wäscherei, Bleicherei. Färberei und ihre Hilfsstoffe von Dr. Wilh. Massot, Lehrer an der Preuß. höh. Fachschule f. Textilindustrie in Krefeld. Mit 28 Fig. Nr. 186.
- Fernsprechwesen, Das,** von Dr. Ludwig Reilstab in Berlin. Mit 47 Figuren und 1 Tafel. Nr. 155.
- Filzfabrikation. Textil-Industrie II:** Weberei, Wirkerei, Posamentiererei, Spitzen- und Gardinenfabrikation und Filzfabrikation von Prof. Mag. Gürtler, Direktor der Königl. Techn. Zentralstelle für Textil-Industrie zu Berlin. Mit 27 Fig. Nr. 185.
- Finanzwissenschaft v. Geh. Reg.-Rat Dr. R. van der Borcht** in Friedenau-Berlin. Nr. 148.
- Fischart, Johann.** Hans Sachs u. Joh. Fischart nebst e. Anh.: Brant u. Hutten. Ausgewählt u. erläutert. von Professor Dr. Jul. Sahr. Nr. 24.
- Fischerei und Fischzucht v. Dr. Karl Edstein,** Prof. an der Forstakademie Eberswalde, Abteilungsdirigent bei der Hauptstation des forstlichen Versuchswesens. Nr. 159.
- Formelsammlung, Mathemat., u. Repetitorium d. Mathematik,** enth. die wichtigsten Formeln und Lehrsätze d. Arithmetik, Algebra, algebraischen Analysis, ebenen Geometrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, math. Geographie, analyt. Geometrie d. Ebene u. d. Raumes, d. Different.- u. Integralrechn. v. O. Th. Bürtlen, Prof. am Kgl. Realgymn. in Schw.-Gmünd. Mit 18 Fig. Nr. 51.
- **Physikalische,** von G. Mahler, Professor am Gymnasium in Ulm. Nr. 136.
- Forstwissenschaft** von Dr. Ad. Schwappach, Professor an der Forstakademie Eberswalde, Abteilungsdirigent bei der Hauptstation des forstlichen Versuchswesens. Nr. 106.
- Fremdwort, Das, im Deutschen** von Dr. Rudolf Kleinpaul in Leipzig. Nr. 55.
- Gardinenfabrikation. Textil-Industrie II:** Weberei, Wirkerei, Posamentiererei, Spitzen- und Gardinenfabrikation und Filzfabrikation von Prof. Mag. Gürtler, Direktor der Königl. Technischen Zentralstelle für Textil-Industrie zu Berlin. Mit 27 Figuren. Nr. 185.
- Gedächtnisse** von Dr. C. Reinherz, Professor an der Technischen Hochschule Hannover. Mit 66 Abbild. Nr. 102.
- Geographie, Astronomische,** von Dr. Siegm. Günther, Professor a. d. Technischen Hochschule in München. Mit 52 Abbildungen. Nr. 92.
- **Physische,** von Dr. Siegm. Günther, Professor an der Königl. Technischen Hochschule in München. Mit 32 Abbildungen. Nr. 26.
- siehe auch: Landeskunde. — Länderkunde.
- Geologie v. Professor Dr. Eberh. Fraas** in Stuttgart. Mit 16 Abbild. und 4 Tafeln mit über 50 Figuren. Nr. 13.
- Geometrie, Analytische, der Ebene v. Professor Dr. M. Simon** in Straßburg. Mit 57 Figuren. Nr. 65.
- **Analytische, des Raumes** von Prof. Dr. M. Simon in Straßburg. Mit 28 Abbildungen. Nr. 89.
- **Darstellende,** v. Dr. Rob. Haußner, Prof. a. d. Techn. Hochschule Karlsruhe. I. Mit 110 Figuren. Nr. 142.
- **Ebene,** von G. Mahler, Professor am Gymnasium in Ulm. Mit 111 zweifarb. Fig. Nr. 41.
- **Projektive,** in synthet. Behandlung von Dr. Karl Doeblemann, Prof. an der Universität München. Mit 85 zum Teil zweifarb. Figuren. Nr. 72.

Sammlung Götschen Je in elegantem Leinwandband 80 Pf.

G. J. Götschen'sche Verlags-handlung, Leipzig.

- Geschichte, Bayerische**, von Dr. Hans Odel in Augsburg. Nr. 160.
- **des Byzantinischen Reiches** von Dr. K. Roth in Kempten. Nr. 190.
- **Deutsche, im Mittelalter** (bis 1500) von Dr. F. Kurze, Oberl. am Kgl. Luisengymn. in Berlin. Nr. 33.
- **Französische**, von Dr. R. Sternfeld, Prof. a. d. Univerf. Berlin. Nr. 85.
- **Griechische**, von Dr. Heinrich Swoboda, Professor an der deutschen Universität Prag. Nr. 49.
- **des alten Morgenlandes** von Dr. Fr. Hommel, Professor an der Universität München. Mit 6 Bildern und 1 Karte. Nr. 43.
- **Österreichische**, I: Von der Urzeit bis 1526 von Hofrat Dr. Franz von Krones, Professor an der Universität Graz. Nr. 104.
- II: Von 1526 bis zur Gegenwart von Hofrat Dr. Franz von Krones, Prof. an der Univ. Graz. Nr. 105.
- **Römische**, neubearb. von Realgymnasialdirektor Dr. Julius Koch. Nr. 19.
- **Russische**, von Dr. Wilhelm Reeb, Oberlehrer am Ostergymnasium in Mainz. Nr. 4.
- **Sächsische**, von Prof. Otto Kaemmel, Rektor des Nikolaigymnasiums zu Leipzig. Nr. 100.
- **Schweizerische**, von Dr. K. Dändliker, Professor an der Universität Zürich. Nr. 188.
- **der Malerei** siehe: Malerei.
- **der Mathematik** siehe: Mathematik.
- **der Musik** siehe: Musik.
- **der Pädagogik** siehe: Pädagogik.
- **der deutschen Sprache** siehe: Grammatik, Deutsche.
- Gesundheitslehre**. Der menschliche Körper, sein Bau und seine Tätigkeiten, von E. Rebmann, Oberrealschuldirektor in Freiburg i. B. Mit Gesundheitslehre von Dr. med. H. Selter. Mit 47 Abb. u. 1 Taf. Nr. 18.
- Gewerbewesen** von Werner Sombart, Professor an d. Universität Breslau. I. II. Nr. 203. 204.
- Gletscherkunde** von Dr. Fritz Machacek in Wien. Mit 5 Abbild. im Text und 11 Tafeln. Nr. 154.
- Götter- und Heldensage, Griechische und römische**, von Dr. Herm. Steuding, Professor am Kgl. Gymnasium in Würzen. Nr. 27.
- siehe auch: Heldensage. — Mythologie.
- Gottfried von Straßburg**. Hartmann von Aue, Wolfram von Eschenbach u. Gottfried von Straßburg. Auswahl aus dem hof. Epos mit Anmerkungen und Wörterbuch von Dr. K. Marold, Prof. am Kgl. Friedrichs-Collegium zu Königsberg i. Pr. Nr. 22.
- Grammatik, Deutsche**, und kurze Geschichte der deutschen Sprache von Schulrat Professor Dr. O. Eyon in Dresden. Nr. 20.
- **Griechische**, I: Formenlehre von Dr. Hans Melzer, Professor an der Klosterschule zu Maulbronn. Nr. 117.
- II: Bedeutungslehre und Syntax von Dr. Hans Melzer, Professor an der Klosterschule zu Maulbronn. Nr. 118.
- **Latcinische**. Grundriß der lateinischen Sprachlehre von Professor Dr. W. Voß in Magdeburg. Nr. 82.
- **Mittelhochdeutsche**. Der Nibelunge Nôt in Auswahl und mittelhochdeutsche Grammatik mit kurzem Wörterbuch von Dr. W. Goltzer, Professor an der Universität Rostock. Nr. 1.
- **Russische**, von Dr. Erich Berner, Professor an der Universität Prag. Nr. 66.
- siehe auch: Russisches Gesprächsbuch. — Lesebuch.
- Handelskorrespondenz, Deutsche**, von Prof. Th. de Beaur, Oberlehrer an der Öffentlichen Handelslehranstalt und Lektor an der Handels-hochschule zu Leipzig. Nr. 182.

Sammlung Götschen Je in elegantem Leinwandband 80 Pf.

G. J. Götschen'sche Verlags-handlung, Leipzig.

- Handelskorrespondenz, Französische**, von Professor Th. de Beaur, Oberlehrer a. d. Öffentlichen Handelslehranstalt u. Sektar an der Handels-hochschule zu Leipzig. Nr. 183.
- **Italienische**, von Professor Alberto de Beaur, Oberlehrer am Kgl. Institut S. S. Annunziata in Florenz. Nr. 219.
- Harmonielehre** von A. Halm. Mit vielen Notenbeisagen. Nr. 120.
- Hartmann von Aue, Wolfram von Eschenbach, und Gottfried von Straßburg**. Auswahl aus dem höfischen Epos mit Anmerkungen und Wörterbuch von Dr. K. Marold, Professor am Königl. Friedrichs-kollegium zu Königsberg i. Pr. Nr. 22.
- Hauptliteraturen, Die, d. Orients** v. Dr. M. Haberlandt, Privatdoz a. d. Universität Wien. I. II. Nr. 162. 163.
- Heldensage, Die deutsche**, von Dr. Otto Eitpold Jiriczek, Prof. an der Universität Münster. Nr. 32.
- siehe auch: Götter- und Heldensage. — Mythologie.
- Herder, Der Eid**. Geschichte des Don Ruy Diaz, Grafen von Bivar. Herausgegeb. u. erläutert von Prof. Dr. Ernst Naumann in Berlin. Nr. 36.
- Hutten**. Hans Sachs und Johann Fischart nebst einem Anhang: Brant und Hutten. Ausgewählt u. erläut. von Prof. Dr. Jul. Sahr. Nr. 24.
- Industrie, Anorganische Chemische**, v. Dr. Gust. Rauter in Charlottenburg. I.: Die Leblancsodaindustrie und ihre Nebenzweige. Mit 12 Tafeln. Nr. 205.
- II.: Salinenwesen, Kalisalze, Düngerindustrie u. Verwandtes. Mit 6 Tafeln. Nr. 206.
- III.: Anorganische Chemische Präparate. Mit 6 Tafeln. Nr. 207.
- Integralrechnung** von Dr. Friedr. Junker, Professor am Realgymn. und an der Realanstalt in Ulm. Mit 89 Figuren. Nr. 88.
- Repetitorium und Aufgabensammlung zur Integralrechnung von Dr. Friedrich Junker, Professor am Realgymn. und an der Realanstalt in Ulm. Mit 50 Figuren. Nr. 147.
- Kartenkunde**, geschichtlich dargestellt von E. Gelcich, Direktor der k. k. Nautischen Schule in Sussinpiccolo und S. Sauter, Professor am Realgymnasium in Ulm, neu bearbeitet von Dr. Paul Dinse, Assistent der Gesellschaft für Erdkunde in Berlin. Mit 70 Abbildungen. Nr. 30.
- Kirchenlied**. Martin Luther, Thom. Murner, und das Kirchenlied des 16. Jahrhunderts. Ausgewählt und mit Einleitungen und Anmerkungen versehen von Professor G. Berlit, Oberlehrer am Nikolai-gymnasium zu Leipzig. Nr. 7.
- Klimalehre** von Professor Dr. W. Köppen, Meteorologe der Seewarte Hamburg. Mit 7 Tafeln und 2 Figuren. Nr. 114.
- Kolonialgeschichte** von Dr. Dietrich Schäfer, Professor der Geschichte an der Universität Berlin. Nr. 156.
- Kompositionslehre**. Musikalische Formenlehre von Stephan Krehl. I. II. Mit vielen Notenbeispielen. Nr. 149. 150.
- Körper, der menschliche, sein Bau und seine Tätigkeiten**, von E. Rebmann, Oberrealschuldirektor in Freiburg i. B. Mit Gesundheitslehre von Dr. med. H. Seiler. Mit 47 Abbildungen und 1 Tafel. Nr. 18.
- Kristallographie** von Dr. W. Bruhns, Professor an der Universität Straßburg. Mit 190 Abbild. Nr. 210.
- Kudrun und Dietrichsagen**. Mit Einleitung und Wörterbuch von Dr. O. E. Jiriczek, Professor an der Universität Münster. Nr. 10.
- — siehe auch: Leben, Deutsches, im 12. Jahrhundert.
- Kultur, Die, der Renaissance**. Gesittung, Forschung, Dichtung von Dr. Robert S. Arnold, Privatdozent an der Universität Wien. Nr. 189.
- Kulturgegeschichte, Deutsche**, von Dr. Reinh. Günther. Nr. 56.

Sammlung Götschen Je in elegantem Leinwandband 80 Pf.

G. J. Götschen'sche Verlags-handlung, Leipzig.

- Künste, Die graphischen**, von Carl Kampmann, Sachlehrer a. d. k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien. Mit 3 Beilagen und 40 Abbildungen. Nr. 75.
- Kurzschrift**, Lehrbuch der Vereinfachten Deutschen Stenographie (Einigungs-System Stolze-Schren) nebst Schlüssel, Leseblätter u. einem Anhang von Dr. Amsel, Oberlehrer des Kadettenhauses in Oranienstein. Nr. 86.
- Länderkunde von Europa** von Dr. Franz Heiderich, Professor am Francisco-Josephinum in Mödling. Mit 14 Textärtchen und Diagrammen und einer Karte der Alpenentheilung. Nr. 62.
- **der außereuropäischen Erdtheile** von Dr. Franz Heiderich, Prof. a. Francisco-Josephinum in Mödling. Mit 11 Textärtchen und Profilen. Nr. 63.
- Landeskunde von Baden** von Prof. Dr. O. Kientz in Karlsruhe. Mit Profilen, Abbild. u. 1 Karte. Nr. 199.
- **des Königreichs Bayern** von Dr. W. Göß, Professor an der kgl. Techn. Hochschule München. Mit Profilen, Abbild. u. 1 Karte. Nr. 176.
- **von Elsaß-Lothringen** von Prof. Dr. R. Langenbeck in Straßburg i. E. Mit 11 Abbildgn. u. 1 Karte. Nr. 215.
- **von Skandinavien** (Schweden, Norwegen und Dänemark) v. Heinr. Kerp, Lehrer am Gymnasium und Lehrer der Erdkunde am Comenius-Seminar zu Bonn. Mit 11 Abbild. und 1 Karte. Nr. 202.
- **des Königreichs Württemberg** von Dr. Kurt Hassert, Professor der Geographie an der Handelshochschule in Köln. Mit 16 Vollbildern und 1 Karte. Nr. 157.
- Landwirtschaftliche Betriebslehre** von Ernst Langenbeck, Direktor der Landwirtschaftlichen Winterschule in Preuß.-Holland. Nr. 227.
- Leben, Deutsches, im 12. Jahrhundert**, Kulturhistorische Erläuterungen zum Nibelungenlied und zur Kudrun. Von Professor Dr. Jul. Dieffenbacher in Freiburg i. B. Mit 1 Tafel und 30 Abbildungen. Nr. 93.
- Lessings Emilia Galotti**. Mit Einleitung und Anmerkungen von Oberlehrer Dr. Voisch. Nr. 2.
- **Minna v. Barnhelm**. Mit Anm. von Dr. Tomaschek. Nr. 5.
- **Nathan der Weise**. Mit Anmerkungen von den Professoren Denzel und Kraz. Nr. 6.
- Licht**, Theoretische Physik II. Teil: Licht und Wärme. Von Dr. Gust. Jäger, Professor an der Universität Wien. Mit 47 Abbildungen. Nr. 77.
- Literatur, Althochdeutsche**, mit Grammatik, Übersetzung und Erläuterungen von Th. Schauffler, Professor am Realgymnasium in Ulm. Nr. 28.
- Literaturdenkmale des 14. u. 15. Jahrhunderts**, Ausgewählt und erläutert von Dr. Hermann Janßen in Breslau. Nr. 181.
- Literaturen, Die, des Orients**. I. Teil: Die Literaturen Ostasiens und Indiens v. Dr. M. Haberlandt, Privatdozent an der Universität Wien. Nr. 162.
- II. Teil: Die Literaturen der Perser, Semiten und Türken von Dr. M. Haberlandt, Privatdozent an der Universität Wien. Nr. 163.
- Literaturgeschichte, Deutsche**, von Dr. Max Koch, Professor an der Universität Breslau. Nr. 31.
- **Deutsche, der Klassikerzeit** von Carl Weibrecht, Professor an der Technischen Hochschule Stuttgart. Nr. 161.
- **Deutsche, des 19. Jahrhunderts** von Carl Weibrecht, Professor an der Technischen Hochschule Stuttgart. I. II. Nr. 134. 135.

Sammlung Götschen

Je in elegantem
Leinwandband

80 Pf.

G. J. Götschen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

- Literaturgeschichte, Englische**, von Dr. Karl Weiser in Wien. Nr. 69.
- **Griechische**, mit Berücksichtigung der Geschichte der Wissenschaften von Dr. Alfred Gerde, Professor an der Universität Greifswald. Nr. 70.
- **Italienische**, von Dr. Karl Dohler, Professor a. d. Universität Heidelberg. Nr. 125.
- **Portugiesische**, von Dr. Karl v. Reinhardtsoettner, Professor an der Kgl. Technischen Hochschule in München. Nr. 213.
- **Römische**, von Dr. Hermann Joachim in Hamburg. Nr. 52.
- **Russische**, von Dr. Georg Polonskij in München. Nr. 166.
- **Spanische**, von Dr. Rudolf Beer in Wien. I. II. Nr. 167. 168.
- Logarithmen**. Vierstellige Tafeln und Gegentafeln für logarithmisches und trigonometrisches Rechnen in zwei Farben zusammengestellt von Dr. Hermann Schubert, Professor an der Gelehrtenschule d. Johanneums in Hamburg. Nr. 81.
- Logik**. Psychologie und Logik zur Einführung in die Philosophie von Dr. Th. Elsenhans. Mit 13 Figuren. Nr. 14.
- Luther, Martin, Thom. Murner und das Kirchenlied des 16. Jahrhunderts**. Ausgewählt und mit Einleitungen und Anmerkungen versehen von Prof. G. Berlit, Oberlehrer am Nikolaigymnasium zu Leipzig. Nr. 7.
- Magnetismus**. Theoretische Physik III. Teil: Elektrizität und Magnetismus. Von Dr. Gustav Jäger, Professor an der Universität Wien. Mit 33 Abbild. Nr. 78.
- Malerei, Geschichte der**, I. II. III. IV. V. von Dr. Rich. Muther, Professor an der Universität Breslau. Nr. 107—111.
- Maschinenelemente**, Die. Kurzgefaßtes Lehrbuch mit Beispielen für das Selbststudium und den pratt. Gebrauch von Sr. Barth, Obergeringieur in Nürnberg. Mit 86 Fig. Nr. 3.
- Massenanalyse** von Dr. Otto Röhm in Stuttgart. Nr. 221.
- Mathematik, Geschichte der**, von Dr. A. Sturm, Professor am Obergymnasium in Seitenstetten. Nr. 226.
- Mechanik**. Theoret. Physik I. Teil: Mechanik und Akustik. Von Dr. Gustav Jäger, Prof. an der Univ. Wien. Mit 19 Abbild. Nr. 76.
- Meereskunde**. Physikalische, von Dr. Gerhard Schott, Abteilungsvorsteher an der Deutschen Seewarte in Hamburg. Mit 28 Abbild. im Text und 8 Tafeln. Nr. 112.
- Metalle**, (Anorganische Chemie 2. Teil) v. Dr. Oskar Schmidt, dipl. Ingenieur, Assistent an der Königl. Baugewerkschule in Stuttgart. Nr. 212.
- Metalloide** (Anorganische Chemie, 1. Teil) von Dr. Oskar Schmidt, dipl. Ingenieur, Assistent an der Kgl. Baugewerkschule in Stuttgart. Nr. 211.
- Meteorologie** von Dr. W. Trabert, Dozent a. d. Universität u. Sekretär d. k. k. Zentralanstalt für Meteorologie in Wien. Mit 49 Abbildungen und 7 Tafeln. Nr. 54.
- Mineralogie** von Dr. R. Brauns, Professor an der Universität Gießen. Mit 130 Abbildungen. Nr. 29.
- Minnefang und Spruchdichtung**. Walthar v. d. Vogelweide mit Auswahl aus Minnefang und Spruchdichtung. Mit Anmerkungen und einem Wörterbuch von Otto Güntter, Professor an der Oberrealschule und an der Techn. Hochschule in Stuttgart. Nr. 23.
- Morphologie, Anatomie u. Physiologie der Pflanzen**. Von Dr. W. Migula, Prof. a. d. Techn. Hochschule Karlsruhe. Mit 50 Abbild. Nr. 141.

Sammlung Göschen

Chemie
der
Kohlenstoffverbindungen
IV
Heterocyklische Verbindungen

Von

Dr. Hugo Bauer

Assistent am chemischen Laboratorium
der Kgl. Technischen Hochschule Stuttgart

Leipzig

G. J. Göschen'sche Verlagshandlung

1904

**Alle Rechte, insbesondere das Übersetzungsrecht,
von der Verlagshandlung vorbehalten.**

Spamersche Buchdruckerei, Leipzig.

91763

AN 6 1906

LR

.B32

4

Inhalt.

	Seite
<u>Dreigliedrige Ringsysteme</u>	
Sauerstoff als Ringglied	6
Stickstoff als Ringglied	7
<u>Viergliedrige Ringsysteme</u>	9
<u>Fünfgliedrige Ringsysteme</u>	10
Furangruppe	11
Thiophengruppe	20
Pyrrolgruppe	23
Pyrazolgruppe	44
Glyoxalingruppe	61
Azole	64
Isoxazole	65
Oxazole	65
Thiazole	67
Triazolgruppe	69
Pyrro- α - β -Diazole	70
Pyrro- α - β' -Diazole	70
Osotriazole	72
Pyrro- β - β' -Diazole	73
Tetrazolgruppe	73
<u>Sechsgliedrige Ringsysteme</u>	75
Sauerstoff als Ringglied	75
α -Pyrone	76
γ -Pyrone	77
Schwefel als Ringglied	80
Stickstoff als Ringglied	81
Pyridingruppe	81
Chinolingruppe	89

	Seite
Isochinolingrouppe	96
Akridingruppe	98
Oxazine	100
Thiazine	102
Diazine	103
Orthodiazine	104
Metadiazine	107
Paradiazine	108
Triazine	120
Tetrazine	122
Alkaloide	123
Pyridingruppe	124
Chinolingrouppe	127
Isochinolingrouppe	128
Tropingruppe	130

Literaturübersicht.

- R. Anschütz, V. v. Richters Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder organische Chemie; Bd. II. Carbocyclische und heterocyclische Verbindungen. Bonn 1901.
- E. Wedekind, Die heterocyclischen Verbindungen der organischen Chemie. Leipzig 1901.

In diesem vierten Bändchen der „Chemie der Kohlenstoffverbindungen“ werden wir nun solche cyclische Verbindungen besprechen, welche man durch ein Ringsystem bezeichnet, das außer Kohlenstoff noch andere Elemente enthält. Diese Verbindungen werden im Gegensatz zu den „karbocyklischen“ Verbindungen „heterocyklische“ genannt. Als Elemente, welche sich an der Bildung heterocyklischer Ringsysteme beteiligen, sind hauptsächlich Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff zu nennen.

Wir haben bei der Besprechung der aliphatischen Verbindungen verschiedentlich zum Teil einzelne derartige Verbindungen, zum Teil auch ganze Gruppen solcher kennen gelernt. Zweckmäßigkeitsgründe waren bestimmend, daß wir diese Verbindungen bei Besprechung derjenigen mitbehandelt haben, mit denen sie genetisch im engsten Zusammenhange stehen. Es soll hier erinnert sein an das Äthylenoxyd, welches bei Gelegenheit der Besprechung des Äthylenglykols, dessen inneres Anhydrid es ist, erwähnt wurde, an die Laktone, die inneren Anhydride der γ -Oxysäuren, an die Cyanursäure, das Polymerisationsprodukt der Cyansäure, an die Harnsäurederivate, die Ureide der Dikarbonsäuren, an die Säureanhydride und Säureimide von Dikarbonsäuren, sowohl aliphatischer als auch aromatischer Natur. Es ist natürlich, daß in diesem Bändchen derartige Verbindungen, wenn sie zur Voll-

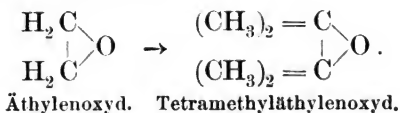
ständigkeit der Kapitel genannt werden müssen, nur kurz erwähnt werden.

Wir werden das ganze Arbeitsgebiet in der Weise einteilen, daß wir zuerst die dreigliedrigen, dann die vier-, fünf-, sechs- und mehrgliedrigen Ringsysteme behandeln. Von den einzelnen Ringsystemen werden wir zuerst diejenigen besprechen, bei welchen der Sauerstoff als Ringglied fungiert, dann diejenigen mit Schwefel und zuletzt die mit Stickstoff als Ringglied.

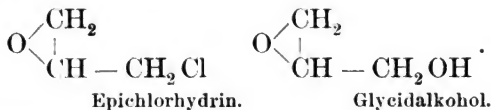
Dreigliedrige Ringsysteme.

Sauerstoff als Ringglied.

In diese Gruppe von Körpern gehört das früher schon erwähnte Äthylenoxyd und seine Homologen (Bd. I, Seite 70); z. B.:



Ferner gehören in diese Gruppe Verbindungen, welche sich vom Glycerin ableiten, nämlich das sog. Epichlorhydrin und der Glycidalkohol; wir haben beide Vertreter ebenfalls schon kennen gelernt (Bd. I, Seite 72).



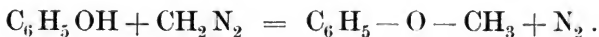
Vertreter mit Schwefel als Ringglied sind in einzelnen Fällen bekannt; es soll nicht näher auf dieselben eingegangen werden.

Stickstoff als Ringglied.

Zu dieser Gruppe gehören einige wichtigere Vertreter, wobei es sich jedoch um Ringsysteme handelt, welche aus zwei Stickstoff- und einem Kohlenstoffatom gebildet sind. Zwei von ihnen haben wir bei früherer Gelegenheit schon kurz besprochen: das Diazomethan und den Diazoessigester.

Das Diazomethan $\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \diagup \text{N} \\ \parallel \\ \diagdown \text{N} \end{smallmatrix}$ entsteht, wie bekannt,

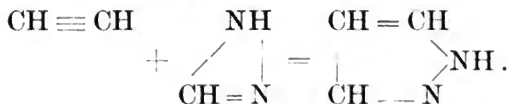
bei der Einwirkung von methylalkoholischer Kalilauge auf Nitrosomethylurethan (Bd. II, Seite 127). Das Diazomethan ist die Muttersubstanz der aliphatischen Diazokörper. Es ist ein giftiges, gelb gefärbtes Gas, welches die Haut und Augen heftig reizt. Es zeigt eine außerordentliche Reaktionsfähigkeit. Seine Reaktionen zerfallen in zwei Gruppen: erstens in solche, bei denen durch den Reaktionsverlauf der Stickstoff elementar abgeschieden wird, und zweitens in solche, bei denen der Stickstoff in dem Reaktionsprodukt vorhanden ist. Zu den ersteren gehört die Einwirkung des Diazomethans auf Säuren, Phenole und Amine, welche Verbindungen hierdurch methyliert werden:



Mit Verbindungen, welche eine Kohlenstoffdoppelbindung oder eine dreifache Kohlenstoffbindung enthalten, reagiert das Diazomethan nach der zweiten Möglichkeit. Es bildet mit derartigen Verbindungen Additionsprodukte, wobei es allerdings nach seiner tau-

tomeren Form $\text{CH} \begin{smallmatrix} \diagup \text{N} \\ \parallel \\ \diagdown \text{NH} \end{smallmatrix}$ reagiert. Auf diese Weise

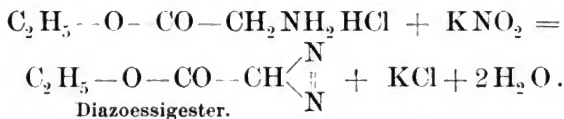
läßt sich aus Diazomethan und Acetylen das später zu besprechende Pyrazol herstellen:



Es leiten sich nun vom Diazomethan auch Verbindungen ab, bei welchen die Wasserstoffe der CH_2 -Gruppe durch andere Radikale ersetzt sind, z. B. das

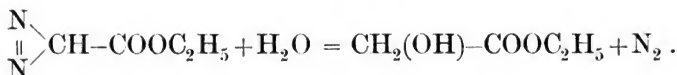
Phenyldiazomethan $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagup \quad \parallel \\ \text{N} \end{smallmatrix}$, oder der Diazoessigester $\text{H}_5\text{C}_2\text{OOC} - \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagup \quad \parallel \\ \text{N} \end{smallmatrix}$. Der letztere ist

das wichtigste Derivat des Diazomethans. Er ist im Gegensatz zu der freien Säure ziemlich beständig. Man erhält ihn durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf das chlorwasserstoffsäure Salz des Aminoessigsäureäthylesters:

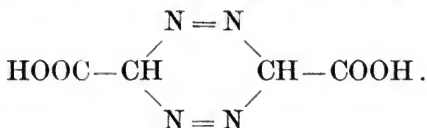


Der Diazoessigester ist ein gelbes Öl vom S.-P. 141°. In seiner Reaktionsfähigkeit gleicht er dem Diazomethan völlig. Die zwei Stickstoffatome lassen sich leicht durch zwei einwertige Elemente oder Elementgruppen ersetzen. So entsteht bei Einwirkung von Jod unter Stickstoffentwicklung ein Dijodessigester, durch Wasser der Glyoxylsäureäthylester:





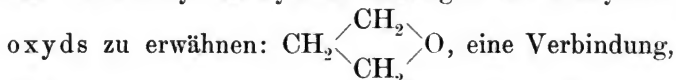
Auch die Additionsfähigkeit an Kohlenstoffdoppelbindungen zeigt der Diazoessigester. Unter dem Einfluß von konzentrierter Natronlauge tritt zuerst eine Verseifung des Esters ein, das hierbei gebildete Natriumsalz der Diazoessigsäure polymerisiert sich aber äußerst leicht zu dem Natriumsalz der Bisdiazoessigsäure:



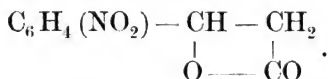
Es ist dies eine Tetrazindikarbonsäure (s. S. 122).

Viergliedrige Ringsysteme.

Bei den Verbindungen dieser Gruppe ist zuerst das Trimethylenoxyd als Analogon des Äthylenoxyds zu erwähnen:



welche dem Aceton isomer ist. Ferner gehören hierher die β -Laktone gewisser aromatischer β -Oxysäuren, z. B. Nitrophenylmilchsäurelaktone:

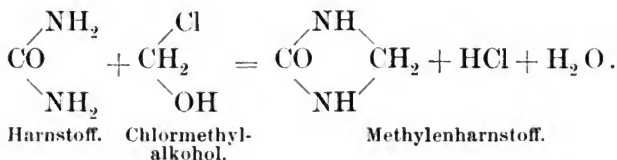


Ersetzt man in einem derartigen Ringsystem einen Kohlenstoff durch Schwefel, so gelangt man zu einem Ringsystem, welches den sog. Thetinen zugrunde liegt

wird, z. B. das Dimethylthetin $(\text{CH}_3)_2 = \text{S} - \text{CH}_2$;
 $\begin{array}{c} \text{O} - \text{CO} \end{array}$;

es sind dies also Verbindungen, bei denen sich außer Kohlenstoff noch Sauerstoff und Schwefel an dem Ringschluß beteiligt haben und letzterer in seiner tetravalenten Form auftritt. Beteiligt sich nun statt des Schwefels Stickstoff an der Ringbildung, so erhalten wir ein Ringsystem, welches man den uns als Betainen (Bd. II, Seite 61) schon bekannten Derivaten der Aminoessigsäure zuschreibt; z. B. das Betain $(\text{CH}_3)_3 \equiv \text{N} - \text{CH}_2$;
 $\begin{array}{c} \text{O} - \text{CO} \end{array}$.

Außer diesen Verbindungen sind noch diejenigen kurz zu erwähnen, welche aus einem Ring von zwei Kohlenstoff- und zwei Stickstoffatomen bestehen, wie z. B. der durch Einwirkung von Chlormethylalkohol auf Harnstoff erhältliche Methylenharnstoff:



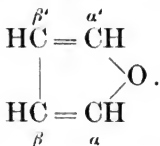
Fünfgliedrige Ringsysteme.

Von Verbindungen, bei welchen man ein fünfgliedriges Ringsystem annimmt, ist eine große Anzahl bekannt. Die drei einfachsten Vertreter sind das Furan mit Sauerstoff als Ringglied, das Thiophen mit Schwefel als Ringglied und das Pyrrol mit Stick-

stoff als Ringglied. Diejenigen Verbindungen, welche Stickstoff als Ringglied enthalten, sind die zahlreichsten, da sowohl Ringsysteme mit einem, wie beim Pyrrol, als auch solche mit zwei, ja sogar mit drei und vier Stickstoffatomen bekannt sind.

Furangruppe.

Das Furan, auch Furfuran genannt, wird durch folgende Strukturformel ausgedrückt:

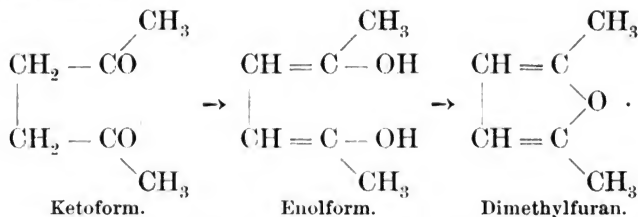


Die Stellung der Substituenten in seinen Derivaten wird in angegebener Weise durch griechische Buchstaben bezeichnet.

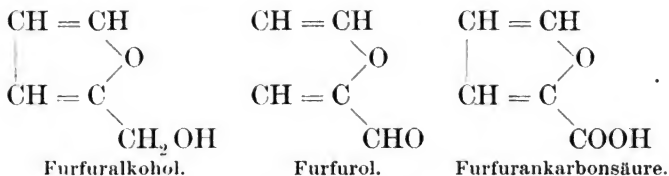
Es findet sich in dem Destillationsverlauf des Fichtenholzteers und läßt sich synthetisch herstellen durch Erhitzen von brenzschleimsaurem Baryum. Es ist eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit von eigenartigem Geruche, S.-P. 32°. Gegen Salzsäure ist es sehr empfindlich; ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan färbt sich in einer Furanatmosphäre grün.

Bei den Homologen des Furans ist vor allem ihre interessante Synthese aus γ -Diketonen zu erwähnen. Das Acetonylaceton, $\text{CH}_3\text{--CO--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CO--CH}_3$, z. B. liefert unter Wasserabspaltung ein Dimethylfuran. Es wurde bei dem Acetylaceton $\text{CH}_3\text{--CO--CH}_2\text{--CO--CH}_3$ (Bd. I, S. 145) schon hervorgehoben, daß dasselbe tautomer, d. h. sowohl nach der Keto- als auch nach der Enolform reagieren kann. Dasselbe ist auch bei

dem Acetonylacetone der Fall, und bei der Bildung von Dimethylfuran reagiert dasselbe nach der sog. Enolformel:

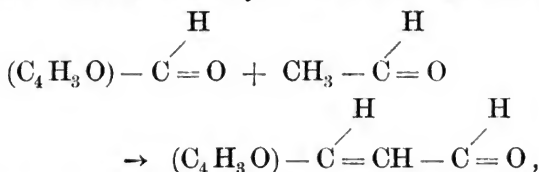


Von den weiteren Derivaten des Furans sind vor allem diejenigen zu merken, welche sich in der Weise ableiten, daß Wasserstoffe des Furans durch die CH_2OH -, CHO - und COOH -Gruppe ersetzt angenommen werden. Die einfachsten Verbindungen sind der Furfuralkohol, das Furfurol und die Furfurankarbonsäure:

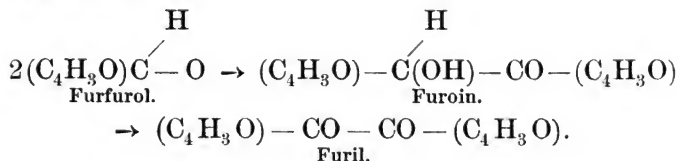


Da von diesen drei Verbindungen das Furfurol, der einfachste Aldehyd des Furans, am leichtesten zugänglich ist, so werden wir diese Verbindung auch zuerst behandeln. Das Furfurol, auch Furol genannt, entsteht durch Destillation von Kleie, Zucker, Holz, überhaupt von Kohlehydraten mit verdünnter Schwefelsäure. So entsteht Furfurol quantitativ bei der Behandlung der Pentosen mit verdünnter Salzsäure (Bd. II, S. 153). Das Furfurol ist eine farblose

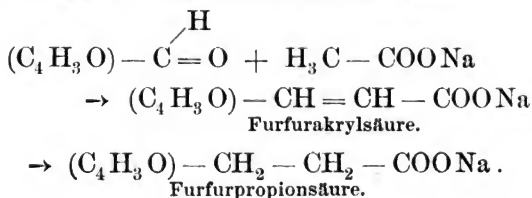
Flüssigkeit vom S.-P. 162°; es besitzt aromatischen Geruch und zeichnet sich durch die typischen Aldehydreaktionen aus; so gibt es ein Oxim, ein Hydrazon usw. Es gleicht in seinem chemischen Verhalten überhaupt sehr dem Benzaldehyd. Analog wie dieser bildet es sehr leicht Kondensationsprodukte, so entsteht aus Furfurol und Acetaldehyd das Furfurakrolein:



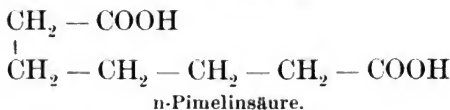
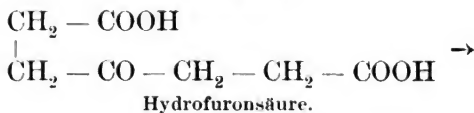
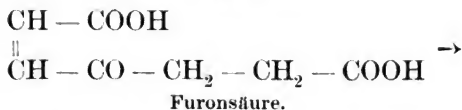
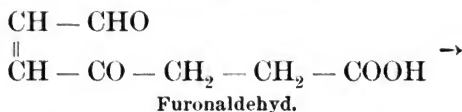
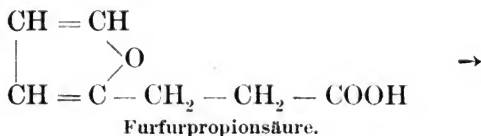
ferner durch Cyankalium Furoin, das sich zu Furil oxydieren läßt:



Weiterhin läßt sich die Perkinsche Synthese ungesättigter aromatischer Fettsäuren auf das Furfurol anwenden. So entsteht aus Furfurol, essigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid eine Furfurakrylsäure, welche durch Reduktion in eine β -Furfurpropionsäure übergeführt werden kann:

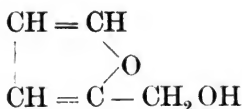


Diese letztere Säure beansprucht deshalb ein größeres Interesse, weil es mit geeigneten Agentien wie Bromwasser möglich ist, eine Aufspaltung des Furanringes zu erzielen; es bildet sich zuerst Furaldehyd, Furonsäure, Hydrofuronsäure und zuletzt n-Pimelinsäure:



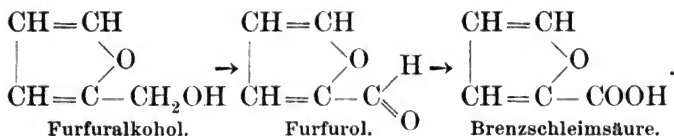
Diese Aufspaltung des Furans war grundlegend für die Bezeichnung des Furfurols als ein α -Derivat.

Läßt man auf das Furfurol Natriumamalgam und Essigsäure einwirken, so wird die CHO-Gruppe zu einer CH_2OH -Gruppe reduziert, es entsteht also auf diese Weise der sog. Furfuralkohol:



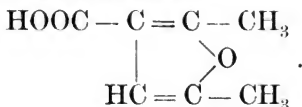
Diese Verbindung zeigt alle Alkoholreaktionen; so bildet sie z. B. Äther, Furfurylmethyläther $(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$.

Wichtiger als dieses Reduktionsprodukt des Furfurols ist sein Oxydationsprodukt, die sog. Brenzschleimsäure:

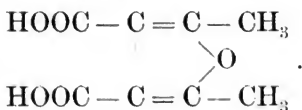


Die Brenzschleimsäure entsteht außer bei der Oxydation des Furfurols noch bei der trockenen Destillation von Schleimsäure und Zuckersäure. Sie ist fest und schmilzt bei 134° . Als echte organische Karbonsäure erweist sie sich dadurch, daß sie leicht Ester, Säurechlorid, Säureamid, Nitril usw. bildet. Die beiden Kohlenstoffdoppelbindungen im Ringsystem des Furans sind dadurch charakterisiert, daß dasselbe mit Leichtigkeit zwei Moleküle Brom aufnimmt und ein Tetra-bromid liefert.

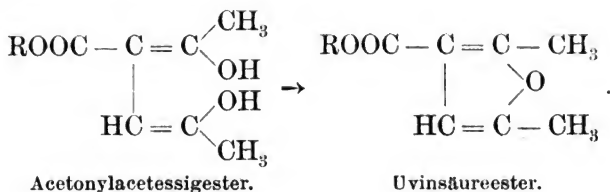
Von den übrigen Furankarbonsäuren ist noch die sog. Uvinsäure oder Pyrotritarsäure und die Karbopyrotritarsäure zu nennen. Erstere ist eine α, α_1 -Dimethylfuran- β -Karbonsäure und wird durch folgende Formel ausgedrückt:



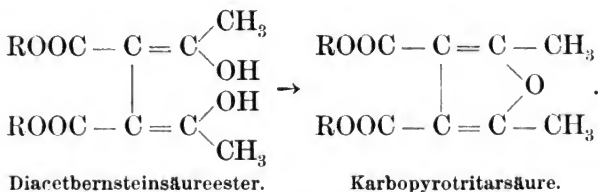
Letztere ist eine α, α_1 -Dimethylfuran- β, β_1 -Dikarbonsäure, welcher folgende Formel entspricht:



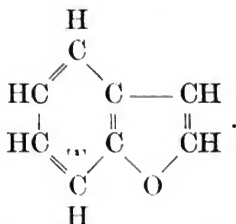
Die Uvinsäure entsteht beim Kochen der Brenztraubensäure mit Barytwasser; synthetisch wird sie durch Einwirkung von Salzsäure auf Acetonylacetessigester erhalten:



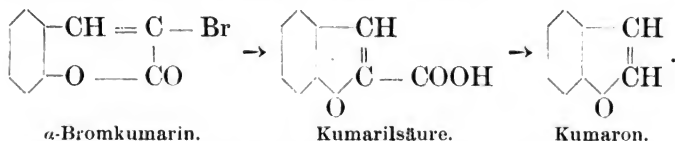
Die Carbopyrotritarsäure wird erhalten durch Kochen von Diacetbernsteinsäureester mit verdünnter Schwefelsäure:



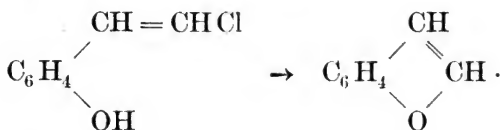
Weitere Derivate des Furans sind solche, welche durch Kondensation eines Benzolringes mit einem Furanring entstanden gedacht werden, in analoger Weise, wie das Naphthalin durch Kondensation zweier Benzolringe ausgedrückt wird:



Man bezeichnet eine derartige Verbindung als Benzofuran oder Kumaron. Dasselbe wird erhalten durch Einwirkung von Alkalien auf α -Bromkumarin, wobei sich als Zwischenprodukt eine Karbonsäure des Kumarons, die Kumarilsäure, bildet:



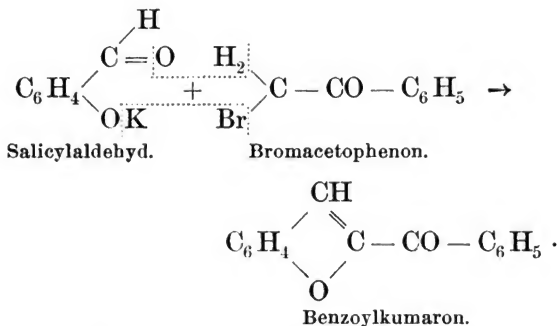
Außerdem entsteht das Kumaron bei der Einwirkung von Kali auf das o-Oxychlorstyrol:



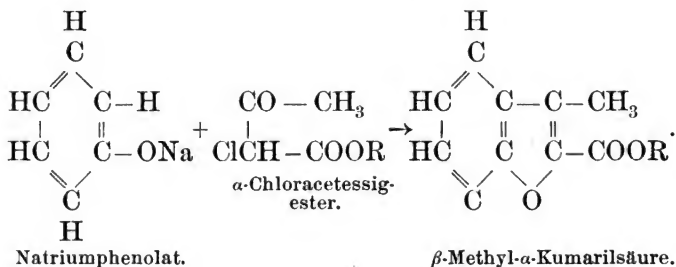
Das Kumaron findet sich auch im Steinkohlenteer; es ist eine Flüssigkeit vom S.-P. 169°. Bei der Reduktion bildet es ein Dihydrokumaron, auch Kumaran genannt.

Von dem Kumaron leiten sich nun eine ganze Reihe von Derivaten ab, welche sich mit Hilfe interessanter Synthesen herstellen lassen. So entsteht z. B. ein Benzoylkumaron bei der Kondensation von

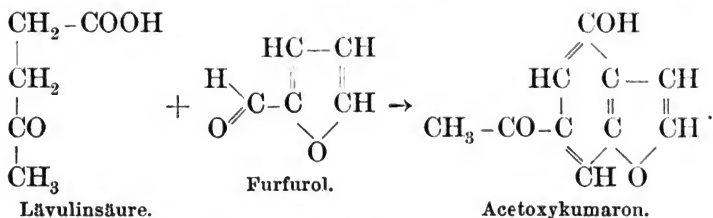
Salicylaldehyd mit Bromacetophenon unter der Einwirkung von Kali:



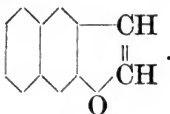
Eine Methylkumarilsäure entsteht durch Einwirkung von α -Chloracetessigester auf Natriumphenolat:



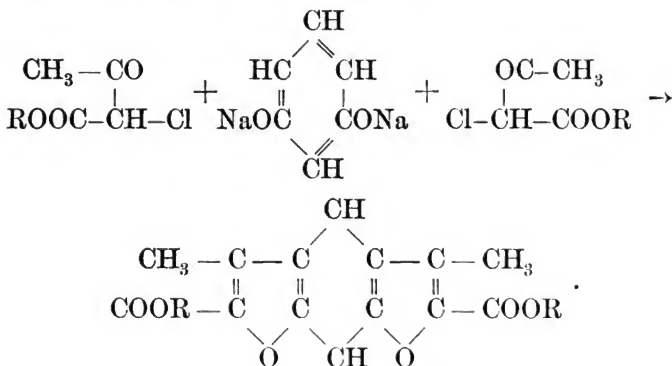
Bei allen diesen Reaktionen ging man von Benzolderivaten aus und suchte an dieselben einen Furanring anzuschließen; es gibt nun aber auch Reaktionen, bei welchen man von einem Furanderivat ausgeht und einen Benzolring bildet. Eine solche ist z. B. die Bildung des Acetoxykumarons mit Furfurol und Lävulinsäure:



Auch vom Naphthalin leitet sich eine dem Kumaron analoge Verbindung ab, das sog. Naphthofuran:

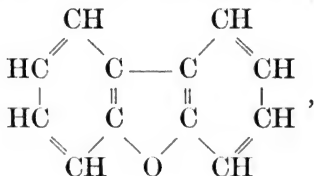


Läßt man auf Resorcinnatrium 2 Moleküle α -Chloracetessigester einwirken, so erhält man eine Verbindung, welche durch Kondensation von einem Benzolringe mit zwei Furanringen entstanden ist:



Es entsteht also auf diese Weise ein Benzodimethyldifurandikarbonsäureester.

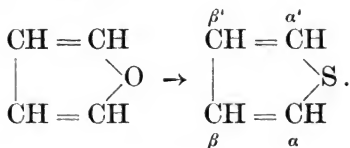
Zum Schlusse sei noch als ein Furanderivat das durch Kondensation von zwei Benzolringen mit einem Furanring entstandene Diphenylenoxyd genannt:



eine Verbindung, welche auf verschiedene Weise synthetisch hergestellt werden kann, z. B. durch Destillation von Phenol mit Bleioxyd, durch Diazotieren von o-Diaminodiphenyl usw.

Thiophengruppe.

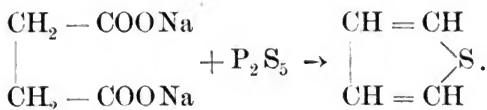
Vertauscht man im Furan den Sauerstoff gegen Schwefel, so erhält man einen fünfgliedrigen Ring mit Schwefel als Ringglied:



Diese Verbindung wird Thiophen genannt. Die Stellung der Substituenten wird mit Hilfe der bedruckten griechischen Buchstaben bezeichnet.

Das Thiophen und seine Homologen, wenigstens die methylierten Thiophene, finden sich im Steinkohlenteer und sind deshalb ständige Begleiter der Benzolkohlenwasserstoffe (s. Bd. III, S. 30). Das Thiophen selbst läßt sich durch Erhitzen eines Gemenges von

bernsteinsaurem Natrium mit Phosphorpentasulfid erhalten:



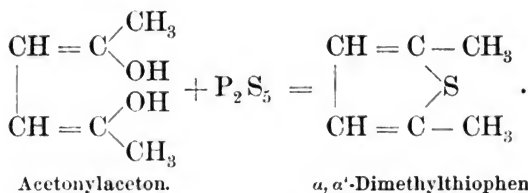
Das Thiophen ist eine farblose benzolähnlich riechende Flüssigkeit; sie besitzt den S.-P. 84°. In seinem physikalischen und chemischen Verhalten zeigt das Thiophen eine außerordentlich große Ähnlichkeit mit dem Benzol, eine Eigenschaft, welche sich auch auf die Homologen und Derivate desselben erstreckt. So sind die physikalischen Konstanten nur wenig voneinander verschieden, z. B.:

	S.-P.		S.-P.
Benzol	80,5	Thiophen	84°
Methylbenzol	110,3	Methylthiophen	113°
Isopropylbenzol	153°	Isopropylthiophen	154°
Diphenylmethan	261°	Dithienylmethan	267°
Brombenzol	155°	α -Bromthiophen	150°
Benzoessäure	250°	α -Thiophenkarbonsäure	260°
Benzonitril	191°	Thiophennitril	190°.

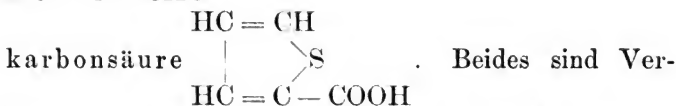
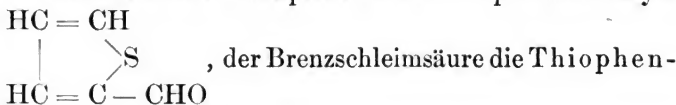
Mit Halogenen entstehen schon in der Kälte bei direkter Einwirkung Substitutionsprodukte, und zwar mit der Regelmäßigkeit, daß das Halogen zuerst in α -Stellung eintritt. Ferner existieren vom Thiophen Nitroverbindungen, Amine, Oxykörper usw.

Die Homologen des Thiophens entstehen entweder mit Hilfe der Friedel-Craftschen Reaktion, oder der Fittigschen Synthese aus Thiophen, oder aber durch direkte Synthese aus einer aliphatischen Ver-

bindung. Hierzu sind wie beim Furan die 1,4 Diketone besonders geeignet. Behandelt man z. B. Acetylaceton mit Phosphorpentasulfid, so resultiert ein Dimethylthiophen:

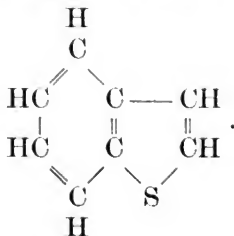


Dem Furfurol entspricht der Thiophenaldehyd

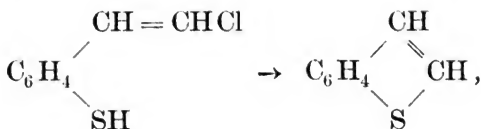


bindungen, welche verhältnismäßig schwierig zugänglich sind.

Von den kondensierten Ringsystemen ist zuerst das dem Kumaron als Benzofuran entsprechende Benzothiophen oder Thionaphthen zu erwähnen, welches demgemäß durch folgende Formel ausgedrückt wird:

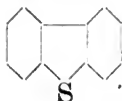


Diese Verbindung entsteht aus o-Sulfhydryl-chlorstyrol



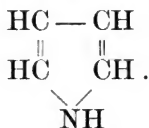
in derselben Weise wie das Kumaron aus o-Oxychlorstyrol.

Weiter ist ein dem Diphenylenoxyd entsprechendes Diphenylensulfid bekannt:



Pyrrolgruppe.

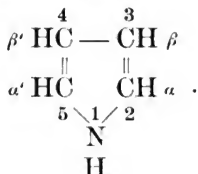
Außer den Sauerstoff des Furans durch Schwefel zu ersetzen, ist noch die weitere Möglichkeit vorhanden, ihn durch die NH-Gruppe zu ersetzen; man gelangt dann zu folgender Formulierung:



Die Verbindung, welche man durch diese Formel ausdrückt, nennt man Pyrrol. Die Analogie derselben mit dem Furan ergibt sich aus ihrer Bildung bei der trockenen Destillation von schleimsaurem Ammoniak.

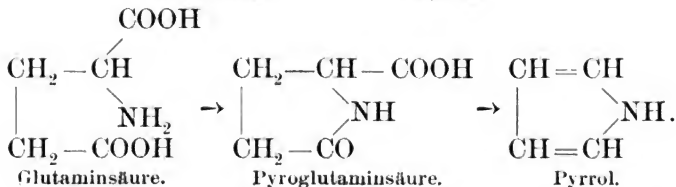
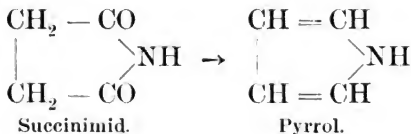
Die Stellung der Substituenten im Pyrrol wird auch wieder am vorteilhaftesten dadurch zum Ausdruck gebracht, daß man die einzelnen Ringatome numeriert

und die Substituenten dann mit Zahlen bezeichnet. Außerdem ist aber auch noch eine Bezeichnungsweise mit griechischen Buchstaben gebräuchlich. Man formuliert dann folgendermaßen:

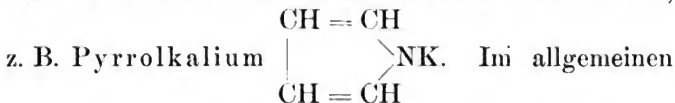


Das Pyrrol selbst findet sich im Steinkohlenteer und wurde schon im Jahre 1834 von Runge in dem Teeröl beobachtet. Es ist eine farblose bei 131° siedende Flüssigkeit von chloroformähnlichem Geruch. An der Luft färbt sie sich braun. Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenholzspan färbt sich im Pyrrol-dampf erst blaßrot und dann karminrot.

Außer der oben angegebenen Bildungsweise von Pyrrol wird dasselbe, neben der pyrogenen Reaktion aus Acetylen und Ammoniak, durch Reduktion von Succinimid oder durch Erhitzen von Glutaminsäure erhalten:

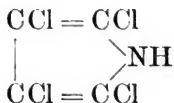


Bei den Derivaten des Pyrrols tritt neben den beim Furan und Thiophen beschriebenen Isomeriemöglichkeiten in Form von α - und β -Derivaten noch eine weitere Möglichkeit hinzu, indem der Wasserstoff der NH-Gruppe substituierbar ist. Man unterscheidet deshalb zwischen Kohlenstoffderivaten und Stickstoffderivaten des Pyrrols und bezeichnet die ersteren als C-Derivate, die letzteren als N-Derivate. Es möge bei dieser Gelegenheit erwähnt sein, daß dieser Wasserstoff aber auch durch Metalle vertreten werden kann,

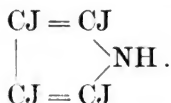


zeigt das Pyrrol schwach basische Eigenschaften; es löst sich in Säuren auf, wenn es auch wegen Harzbildung nicht möglich ist, die betreffenden Salze zu isolieren. Leitet man z. B. Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von Pyrrol, so erhält man wohl ein Chlorhydrat, aber nicht dasjenige des Pyrrols, sondern das eines Polymerisationsproduktes desselben, des sog. Tripyrrols ($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$)₃.

Von den Homologen des Pyrrols sei das Dimethylpyrrol erwähnt, welches aus Acetylaceton und Ammoniak entsteht, in derselben Weise, wie das Dimethylthiophen aus Acetylaceton und Phosphorpentasulfid. Ferner leiten sich vom Pyrrol Halogensubstitutionsprodukte ab, z. B. ein Tetrachlorpyrrol:

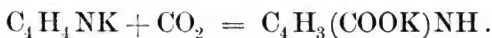


und ein analoges Tetraiodpyrrol:

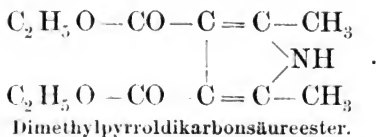
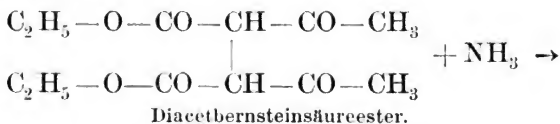


Letzteres führt auch den Namen Jodol und wird in der Medizin als Ersatz für Jodoform verwendet.

Im Einklange mit den Verbindungen der Furan- und Thiophenreihe existieren auch beim Pyrrol eine ganze Reihe von Karbonsäuren; es gehört sogar die größte Anzahl der bekannten Pyrrolverbindungen in die Gruppe der Pyrrolkarbonsäuren. Sie bilden sich durch Oxydation der homologen Pyrrole beim Schmelzen mit Kali oder durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf Pyrrolkaliumverbindungen:

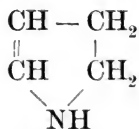


Die Ester der homologen Pyrrolkarbonsäuren lassen sich durch eine allgemeine synthetische Methode herstellen, welche auf der Einwirkung von Ammoniak oder primären Aminoverbindungen auf γ -Diketokarbonsäureester oder γ -Dikarbonsäureester beruht. So liefert der Diacetbernsteinsäureester als ein γ -Diketodikarbonsäureester mit Ammoniak einen Dimethylpyrroldikarbonsäureester:

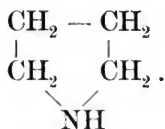


Als echte Karbonsäuren geben diese Verbindungen natürlich alle diejenigen Derivate, welche durch die Reaktionsfähigkeit der COOH-Gruppe bedingt sind, wie Säureamide, Säurechloride usw.

Abweichend von den Furan- und Thiophenverbindungen lassen sich die Pyrrolverbindungen äußerst leicht schon durch direkte Hydrierung in Dihydro- und Tetrahydroverbindungen überführen. Entsprechende Furan- und Thiophenverbindungen sind zwar ebenfalls bekannt, aber nicht in so leichter Weise zugänglich. Diese Reaktionsfähigkeit, Wasserstoff zu addieren, wird durch die zwei Doppelbindungen in der Formel ausgedrückt. Das Dihydropyrrol wird Pyrrolin und das Tetrahydropyrrol wird Pyrrolidin genannt:



Pyrrolin.

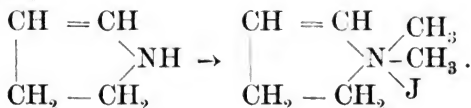


Pyrrolidin.

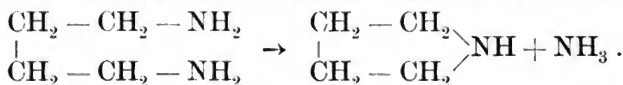
Durch diese Hydrierung wird die Basizität des Pyrrols bedeutend erhöht, so daß das Pyrrolidin schon die stark basischen Eigenschaften eines sekundären aliphatischenamins besitzt.

Das Pyrrolin wird durch direkte Hydrierung von Pyrrol mittelst Zinkstaub und Essigsäure erhalten. Es bildet eine ammoniakalisch riechende Flüssigkeit vom S.-P. 91—92°, und stark basischer Reaktion; als sekundäres Amin erweist es sich in seinem Verhalten gegen salpetrige Säure, mit welcher es unter Bildung eines Nitrosamins reagiert. Auch Jodmethyl reagiert mit Pyrrolin unter Bildung eines Dimethylpyrrolyl-

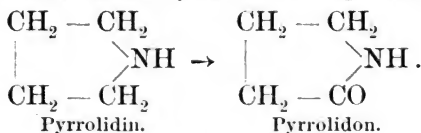
ammoniumjodids, einer sog. cyklischen Ammonium-
verbindung:



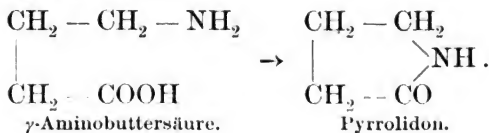
Das Pyrrolidin läßt sich ebenfalls durch direkte Hydrierung von Pyrrol erhalten, es muß jedoch zu diesem Zwecke mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 240—250° erhitzt werden. Ferner entsteht es bei der Destillation von Tetramethyldiamin-chlorhydrat:



Es ist eine ammoniakalisch riechende Flüssigkeit von stark alkalischer Reaktion, S.-P. 86—88°. Mit Jodmethyl bildet es, wie das Pyrrolin, ein Dimethylpyrrolidylammoniumjodid. Wird in dem Pyrrolidin eine in α -Stellung befindliche CH_2 -Gruppe durch eine CO-Gruppe ersetzt, so gelangt man zu den Ketopyrrolidinen, auch Pyrrolidone genannt:

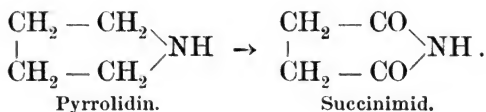


Das einfachste Pyrrolidon, auch kurzweg Pyrrolidon genannt, entsteht durch Erhitzen von γ -Aminobuttersäure auf 200°:

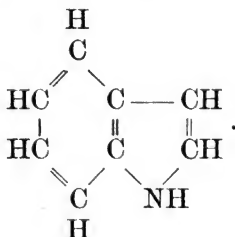


Wir haben diese Verbindung früher schon als ein Laktam kennen gelernt und diese als die inneren Anhydride der γ -Aminosäuren bezeichnet (s. Bd. II, Seite 62).

Das einfachste Diketopyrrolidin, eine Verbindung, bei welcher die beiden in α -Stellung befindlichen CH_2 -Gruppen durch CO -Gruppen ersetzt sind, haben wir als Succinimid bei Besprechung der Bernsteinsäure ebenfalls schon kennen gelernt (Bd. II, Seite 89):

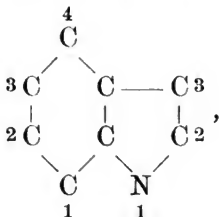


Die wichtigsten Pyrrolabkömmlinge leiten sich von einem Pyrrolderivat ab, das, ähnlich dem Kumaron, aus einem kondensierten Ringsystem besteht, und zwar ist dieses aus einem Benzolring und einem Pyrrolring gebildet und wird durch folgende Formulierung ausgedrückt:



Man nennt diese Verbindung Indol. Bei der Betrachtung der Isomerieverhältnisse der Indolverbindungen ist natürlich zu beachten, daß zwei Möglich-

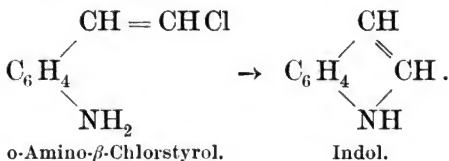
keiten zur Bildung von Derivaten vorhanden sind: entweder erfolgt die Substitution am Benzolring oder am Pyrrolring. Derivate der ersten Art werden durch Beifügen eines „B“, die der letzteren Art durch Beifügen eines „Pr“ bezeichnet; zugleich werden beide Ringsysteme in folgender Weise numeriert:



so daß die Stellung der Substituenten durch Zahlen ausgedrückt werden kann.

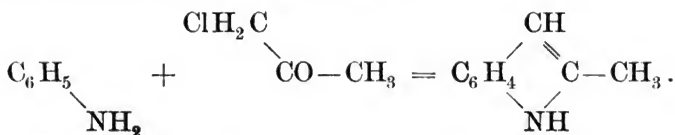
Zur Darstellung der Indolderivate sind einige allgemeine Synthesen bekannt.

Indolderivate entstehen durch innere Kondensation o-aminosubstituierter Benzolderivate, mit einer kohlenstoffhaltigen Seitenkette, welche in β -Stellung Halogen oder Sauerstoff enthält. So entsteht das Indol selbst aus o-Amino- β -Chlorstyrol:

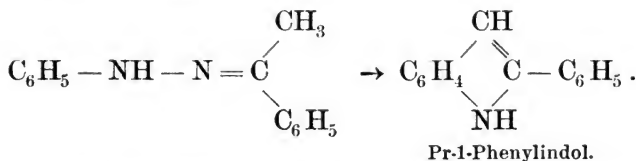


Ferner erhält man Indolderivate bei der Einwirkung von primären aromatischen Aminen auf Chloraldehyde oder Chlorketone der allgemeinen Formel

$R - CO - CHCl - R$. Es entsteht aus Chloraceton und Anilin ein Pr-2-Methylindol:



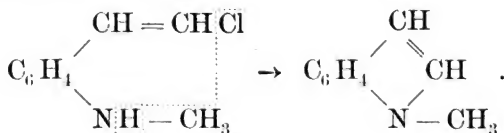
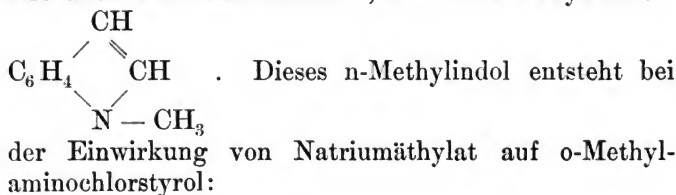
Erhitzt man die Hydrazone von Ketonen oder Aldehyden mit Chlorzink, Zinnchlorür oder Mineralsäuren, so erfolgt unter Abspaltung von Ammoniak die Bildung von Indolderivaten. Bei Anwendung von Hydrazonen von Ketosäuren entstehen Indolkarbonsäuren. Das Phenylhydrazon des Acetophenons liefert hierbei Pr-1-Phenylindol:



Das Indol tritt häufig als das Produkt pyrogener Reaktionen auf; es entsteht z. B. beim Durchleiten von alkylierten Anilinen durch glühende Röhren, bei der Destillation von o-Kumidin über glühendes Bleioxyd. Ferner kommt es als Zersetzungsprodukt der Eiweißkörper vor. So entsteht es neben seinem Homologen, dem Skatol, beim Schmelzen von Eiweiß mit Ätzkali. Außer den oben angegebenen allgemeinen Reaktionen sind noch eine ganze Reihe von speziellen Synthesen ausgearbeitet, deren genaue Ausführung aber hier zu weit führen würde, zumal da wir verschiedene derselben bei Besprechung seiner Derivate zu erwähnen Veranlassung nehmen müssen.

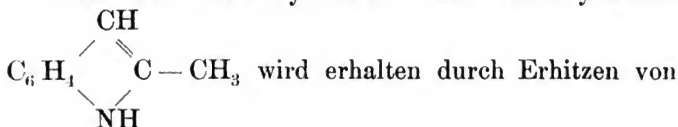
Das Indol kristallisiert in Blättchen vom Schm.-P. 52° und siedet bei $245\text{--}246^{\circ}$ unter teilweiser Zersetzung; es ist mit Wasserdämpfen flüchtig und besitzt einen eigentümlichen, unangenehmen Geruch. Indollösung, welche mit Salzsäure versetzt ist, färbt Fichtenholz kirschrot. Das Indol ist eine schwache Base. Mit Pikrinsäure gibt es ein charakteristisches Pikrat; dasselbe kristallisiert aus Benzol in langen roten Nadeln. Als sekundäres Amin reagiert es mit salpetriger Säure unter Bildung eines Nitrosamins.

Bei den Abkömmlingen des Indols ist vor allem zu bedenken, ob dieselben durch Substitution am Benzolkern oder am Pyrrolkern entstanden sind. Die ersteren zeigen den Charakter von Benzolderivaten. Die Reaktionsfähigkeit ist fernerhin verschieden, je nachdem sie sich durch Substitution von Wasserstoff der beiden CH-Gruppen oder der NH-Gruppe gebildet haben. Man bezeichnet diejenigen der letzteren Art auch kurz mit einem n-, z. B. n-Methylindol:



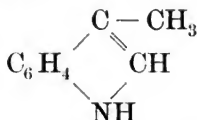
Es ist ein gelbliches Öl, in Wasser fast unlöslich.

Das Pr-2-Methylindol oder Methylketol

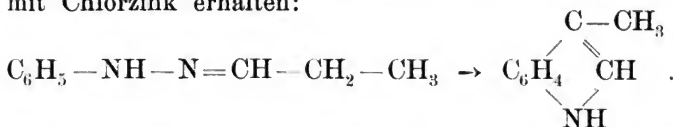


Acetonphenylhydrazon mit Zinkchlorid auf 180°. Es bildet Kristalle, die bei 60° schmelzen und einen dem Indol ähnlichen Geruch besitzen.

Das Pr-3-Methylindol oder Skatol

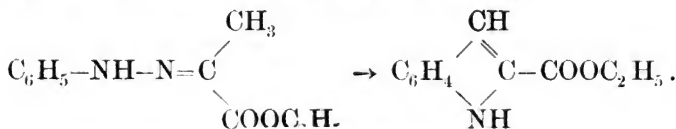


findet sich in den menschlichen Exkrementen, es ist wie das Pyrrol ein Spaltungsprodukt des Eiweißes und wird durch Destillation von Propylidenphenylhydrazon mit Chlorzink erhalten:



Es kristallisiert in weißen Blättchen vom Schm.-P. 95° und besitzt einen ausgesprochenen fäkalartigen Geruch.

Die Pr-1-Indolkarbonsäuren werden nach der oben schon erwähnten Reaktion durch Erhitzen der Hydrazone der Ketosäureester mit Chlorzink hergestellt, z. B. liefert das Brenztraubensäureesterphenylhydrazon einen Pr-2-Indolkarbonsäureester:

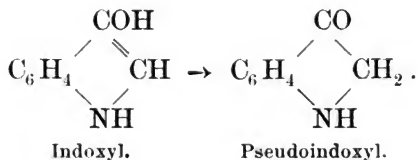


Sämtliche Indolkarbonsäuren sind fest und geruchlos, sie färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenholzspan nicht. Sie sind als Karbonsäuren wahre Säuren und bilden deshalb mit Alkalien und Schwermetallen kristallisierende Salze. Der basische Charakter der NH-Gruppe ist aber noch nicht vollständig verschwunden, sie geben z. B. alle mit Pikrinsäure die charakteristischen Pikrate. Bei der trockenen Destillation zerfallen sie in CO_2 und Indole.

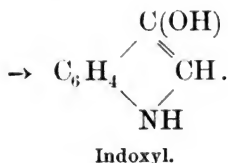
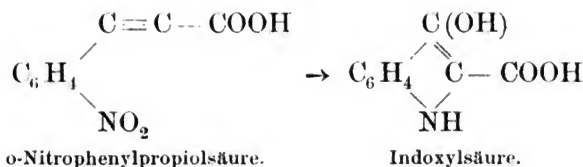
Wir wenden uns nun zur Besprechung eines Indol-derivates, welches als ein Pr-3-Oxyindol aufzufassen ist

und das den Namen Indoxyl führt: C_6H_4 $\begin{array}{c} \text{C(OH)} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array}$. Diese

Formulierung des Indoxyls basiert auf seiner Eigenschaft, Sauerstoffäther zu bilden, überhaupt auf seinem ausgesprochenen Phenolcharakter. Außerdem sind aber auch Reaktionen bekannt, auf Grund von deren Verlauf man dem Indoxyl eine andere Formulierung zuschreiben muß, welche sich von einem isomeren Pseudoindoxyl ableiten würde:

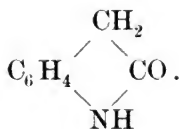


Das Indoxyl läßt sich aus der Indoxylsäure beim Kochen mit Wasser erhalten, die Indoxylsäure hinwiederum kann synthetisch aus der o-Nitrophenylpropionsäure durch Reduktion erhalten werden:

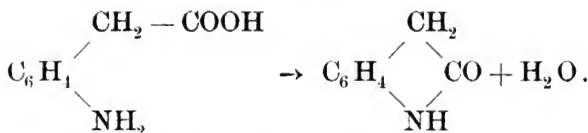


Das Indoxyl selbst ist ein braunes Öl, welches in heißem Wasser schwer, aber mit gelblicher Fluoreszenz löslich ist. Es besitzt schwach basische Eigenschaften und löst sich in verdünnter Salzsäure auf. Mit salpetriger Säure entsteht ein Nitrosoindoxyl. Unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs färbt es sich blau infolge Bildung von Indigoblau.

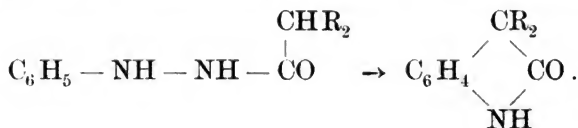
Dem Indoxyl bzw. seiner tautomeren Form, dem Pseudoindoxyl, isomer ist ein weiteres Indolderivat, das Oxindol. Dasselbe wird durch folgende Formel ausgedrückt:



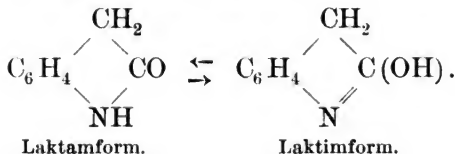
Seine Bildung haben wir früher (Bd. III, S. 114) schon erwähnt, da man dasselbe auch als das Laktam der o-Aminophenylelessigsäure auffassen kann. Es entsteht auch beim Erhitzen desselben:



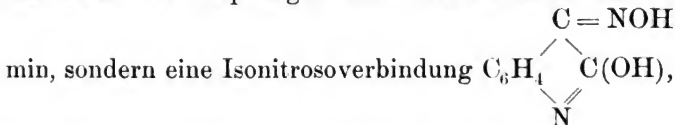
Derivate des Oxindols entstehen ferner allgemein, wenn man die Phenylhydrazide von Fettsäuren oder von phenylsubstituierten Fettsäuren mit Kalk erhitzt:



Auch beim Oxindol treten Tautomerieerscheinungen auf, indem dasselbe teils nach einer Laktam-, teils nach einer Laktimform reagiert:

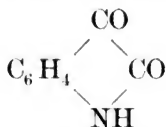


Das Oxindol läßt sich aus Wasser umkristallisieren und bildet dann farblose Nadeln vom Schm.-P. 122°. Es löst sich in verdünnten Säuren auf und bildet z. B. mit Salzsäure ein beständiges Hydrochlorid. Es löst sich aber auch in Alkalien auf; so bildet es z. B. ein Silbersalz. Mit salpetriger Säure entsteht kein Nitrosamin, sondern eine Isonitrosoverbindung

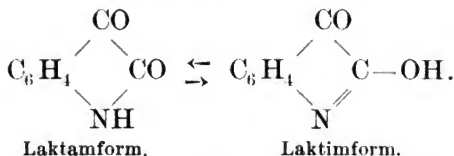


welcher die Laktimform zugrunde liegt.

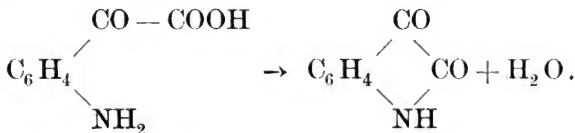
Das Indoxyl und das Oxindol haben wir von einem Dihydroindol abgeleitet, in dem eine der beiden CH_2 -Gruppen in eine CO-Gruppe umgewandelt war, und zwar beim Indoxyl in β -, beim Oxindol in α -Stellung. Ersetzt man nun beide CH_2 -Gruppen durch CO-Gruppen, so gelangt man zu einer Verbindung, welche man Isatin nennt und durch die Formel



ausdrückt. Auch diese Verbindung vermag tautomer zu reagieren, entsprechend den beiden Formulierungen:



Das Isatin ist ein Oxydationsprodukt des Indigos, es entsteht sowohl bei der Oxydation desselben mit Chromsäure wie auch mit Salpetersäure. Die o-Aminobenzoylameisensäure geht beim Erwärmen in Isatin über, man kann dasselbe demnach als das Laktam dieser Säure betrachten:



Das Isatin kristallisiert in roten Prismen oder Nadeln, welche bei $200-201^\circ$ schmelzen; es ist wenig

löslich in kaltem Wasser, reichlich dagegen in heißem Wasser und heißem Alkohol. Das Isatin und seine Homologen besitzen schwach sauren Charakter und lösen sich deshalb in Alkalien. Den Salzen des Isatins liegt aber augenscheinlich die Laktimform zu-

grunde:
$$\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{C} - \text{OMe.} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array}$$
 Die in β -Stellung be-

findliche CO-Gruppe zeigt wahren Ketoncharakter, denn der Sauerstoff läßt sich durch die NOH-Gruppe, durch den Hydrazinrest, den Anilinrest usw. ersetzen. Bei der in α -Stellung sich befindenden CO-Gruppe ist diese Reaktionsfähigkeit nicht so stark ausgebildet, doch treten bei Einwirkung von o-Diaminen beide CO-Gruppen in Reaktion, wie wir bei den α -Diketonen kennen gelernt haben.

Indigogruppe.

In einer Reihe von Pflanzen, wie *Indigofera tinctoria*, *Isatis tinctoria* usw., findet sich ein sog. Glukosid, Indikan genannt, welches unter dem Einfluß eines Fermentes bei Gegenwart von Wasser und Luft oder beim Kochen mit verdünnten Säuren unter Abspaltung von Glukosearten in einen blauen Körper, das sog. Indigotin oder Indigoblau, übergeht. Letzteres ist schon seit dem Altertum ein geschätzter Farbstoff; es ist daher nicht zu verwundern, daß mit dem Aufschwung der organischen Chemie in der Mitte des vorigen Jahrhunderts sich namhafte Chemiker wie Baeyer mit dem Studium dieses Farbstoffes beschäftigten. Bei diesen Arbeiten wurde

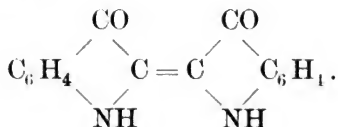
einerseits ein Abbau des Indigotins herbeigeführt und dann eine Synthese dieser Spaltungsprodukte versucht. Wir haben im vorstehenden Kapitel eine ganze Reihe von derartigen Spaltungsprodukten des Indigotins schon kennen gelernt. Es gelang Baeyer, das Indigotin durch Reduktion in Oxindol und Indol überzuführen, und zugleich das Indol durch Reduktion von o-Nitrozimtsäure synthetisch herzustellen. Nachdem es dann noch Nencki gelungen war, das Indol durch Oxydation mit Ozon in Indigotin überzuführen, war eigentlich die erste Indigotinsynthese gegeben.

Es wurden nun im Laufe der Jahre noch eine ganze Reihe von Synthesen des Indigotins ausgearbeitet, aber bei allen scheiterte die technische Verwendbarkeit; erst in allerneuester Zeit ist es der Badischen Anilin- und Sodafabrik gelungen, ein Verfahren auszuarbeiten, das mit Erfolg dem natürlichen Indigoblau Konkurrenz macht.

Die für die Formulierung des Indigotins wichtigste Synthese ist die von Baeyer ausgeführte Reduktion von Dinitrodiphenylacetylen

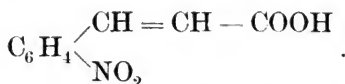


Auf Grund dieser Synthese erteilt man dem Indigotin folgende Formel:

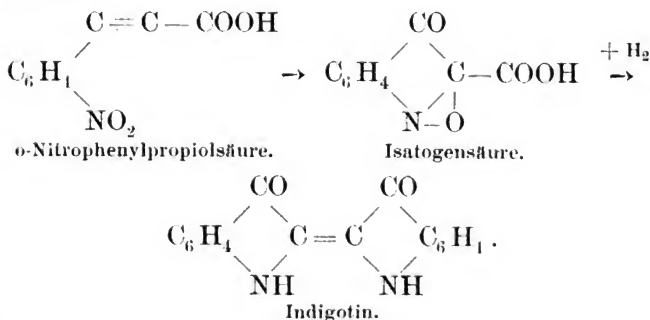


Eine ganze Anzahl von Synthesen geht von der o-Nitrozimtsäure aus, und da es möglich ist, dieselbe aus den Elementen herzustellen, so beanspruchen diese

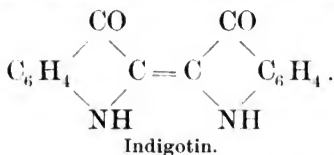
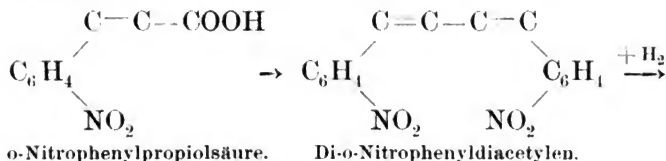
Synthesen besonderes Interesse. Kohlenstoff und Wasserstoff geben Acetylen, dieses polymerisiert sich zu Benzol, Benzol gibt Brombenzol, letzteres gibt mit Jodmethyl und Natrium Toluol, welches durch Oxydation mit Chromylchlorid in Benzaldehyd übergeführt werden kann; Benzaldehyd gibt nach der Perkinschen Reaktion Zimtsäure, und diese, nitriert, liefert in der Hauptsache o-Nitrozimtsäure:



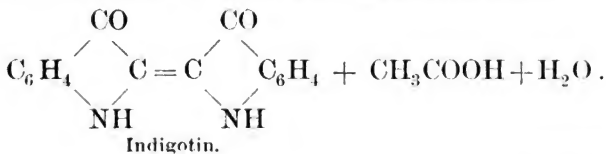
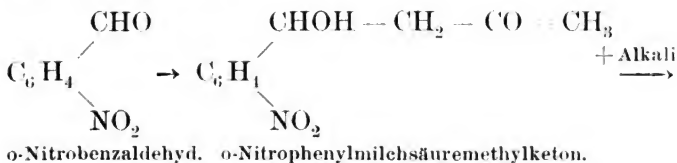
o-Nitrozimtsäure addiert nun ein Molekül Brom und gibt eine o-Nitrophenyldibrompropionsäure, welche mit alkoholischem Kali zwei Moleküle Bromwasserstoff abspaltet und o-Nitrophenylpropiolsäure liefert. Letztere geht unter der Einwirkung alkalischer Reduktionsmittel erst in Isatogensäure und dann unter CO_2 -Abspaltung in Indigotin über, nach folgendem Schema:



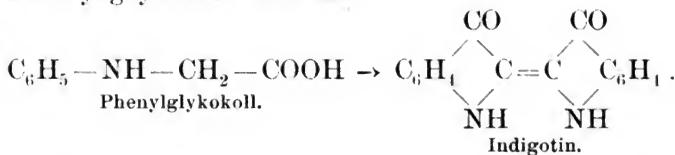
Man kann auch von der o-Nitrophenylpropionsäure unter CO_2 -Abspaltung zu dem Di-o-Nitrophenyldiacetylen gelangen und dieses wird dann durch Reduktion in Indigotin übergeführt, wie schon oben erwähnt ist.



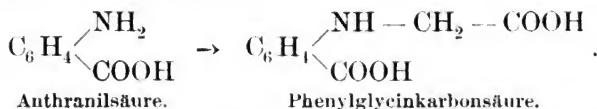
Die o-Nitrozimtsäure läßt sich durch Permanganat zu dem o-Nitrobenzaldehyd oxydieren, dieser letztere kondensiert sich nun mit Aceton zu einem sog. o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon, welches durch Alkalien in Indigotin, Wasser und Essigsäure zerlegt wird:



Ferner entsteht Indigotin durch Schmelzen von Phenylglykokoll mit Kali:

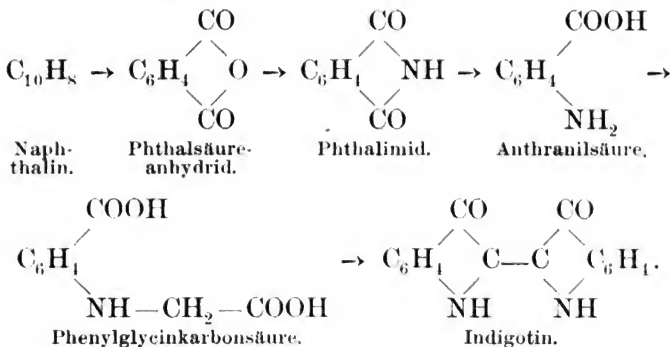


Bessere Ausbeuten an Indigotin erhält man, wenn man statt Phenylglykokoll die Phenylglykokollkarbonsäure, auch Phenylglycinkarbonsäure genannt, verwendet. Diese letztere läßt sich aus Anthranilsäure, o-Aminobenzoesäure und Monochloressigsäure erhalten:



Auf diese von Heumann ausgearbeitete Methode wurden wegen ihrer Einfachheit große Hoffnungen gesetzt, aber ihrer technischen Verwendung stand der hohe Preis der Anthranilsäure im Wege. Als es aber nun vor einigen Jahren der Badischen Anilin- und Sodafabrik gelungen war, die Anthranilsäure auf einem einfachen Wege und dazu noch aus einer Verbindung herzustellen, deren Produktion zuvor den technischen Bedarf bedeutend überschritt, war es möglich, daß der künstliche Indigo mit dem natürlichen erfolgreich konkurrieren konnte. Nach dem Patent der Badischen Anilin- und Sodafabrik bildet das Ausgangsmaterial zur Indigosynthese das Naphthalin, welches durch Chromsäure bei Gegenwart von etwas Quecksilber zu Phthalsäureanhydrid oxy-

diert werden kann. Das Phthalsäureanhydrid gibt mit Ammoniak Phthalimid, und dieses läßt sich durch Brom und Kalilauge in die Anthranilsäure umlagern, so daß die Darstellung des Indigotins nach folgendem Schema erfolgt:



Das Indigotin ist ein dunkelblaues Pulver, welches beim Reiben einen kupferroten, metallglänzenden Strich gibt, es ist geruch- und geschmacklos und ist in Wasser, Alkohol und Äther, ferner in Alkalien und Säuren unlöslich. Aus Anilin und Terpentinöl kann es in Kristallen erhalten werden, es läßt sich ferner sublimieren und bildet dann kupferrote, metallglänzende Prismen. Wird das Indigotin der Reduktion unterworfen, so entsteht ein Körper, welcher ein Molekül Wasserstoff mehr enthält und einen phenolartigen Charakter zeigt; er wird Indigoweiß genannt, und oxydiert sich an der Luft wieder zu Indigotin. Im natürlichen Indigo finden sich noch einige Verbindungen, welche als Isomere des Indigotins anzusehen sind, so das Indigorot und das Indigopurpurin. Mit Schwefelsäure behandelt gibt das Indigotin Sulfo-

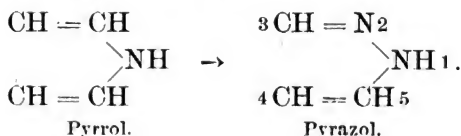
säuren, welche in Wasser löslich sind; die Indigodisulfosäure kommt unter dem Namen Indigokarmin in den Handel.

Für das Färben mit Indigo kommt hauptsächlich das Küpeverfahren in Betracht. Dieses beruht darauf, daß man das Indigoblau zu Indigoweiß reduziert, mit einer Lösung dieses letzteren die Gewebe tränkt und sie der Luft aussetzt. Dadurch wird das Indigoweiß wieder zu Indigoblau oxydiert und letzteres zugleich auf der Faser fixiert. Mitunter wird auch eine wäßrige Lösung von Indigosulfosäure zum Färben verwendet, dieselbe fixiert sich direkt auf dem Gewebe. Zum Zeugdruck verwendet man auch ein Gemenge von o-Nitrophenylpropiolsäure mit einem alkalischen Reduktionsmittel, dieselbe geht beim Dämpfen in Indigoblau über; oder das sog. Indigosalz, die Bisulfitverbindung des o-Nitrophenylmilchsäureketons, welches mit Alkali aufgedruckt ebenfalls beim Dämpfen Indigoblau liefert.

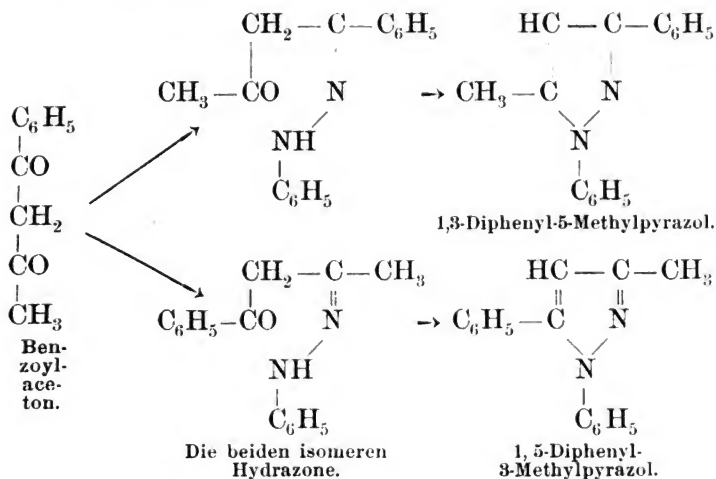
Pyrazolgruppe.

A. Pyrazole.

Gehen wir vom Pyrrol aus, und ersetzen in demselben eine in α -Stellung befindende CH-Gruppe durch Stickstoff, so gelangen wir zu einer Verbindung, welche Pyrazol genannt wird und durch folgende Formulierung mit durchgehender Numerierung der Ringatome ausgedrückt wird:

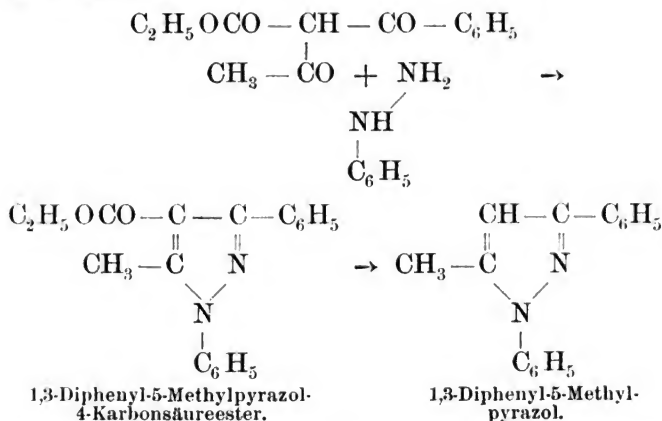


Eine allgemeine Darstellungsweise von Pyrazolderivaten ist die Kondensation von Diketonen der allgemeinen Formel $R' - CO - CHR'' - CO - R'''$ mit primären aromatischen Hydrazinen, wobei zu bemerken ist, daß bei unsymmetrischen Diketonen, also solchen, bei denen R' verschieden von R''' ist, die als Zwischenprodukte entstehenden Hydrazone in zwei isomeren Modifikationen entstehen, welche bei der weiteren Kondensation zwei isomere Pyrazolderivate liefern. So entsteht aus dem Benzoylacetone und Phenylhydrazin das 1,3-Diphenyl-5-Methylpyrazol und das 1,5-Diphenyl-3-Methylpyrazol:



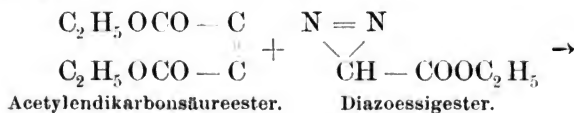
In ähnlicher Weise reagieren β -Diketokarbonsäureester mit Phenylhydrazin, es bilden sich zuerst Pyrazolkarbonsäuren, also Pyrazolderivate, bei welchen ein Wasserstoff des Pyrazols durch die COOH -Gruppe

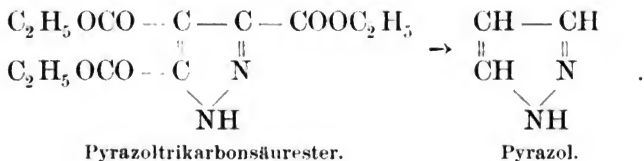
ersetzt ist, und diese spalten leicht CO_2 ab und bilden dann Homologe des Pyrazols. So entsteht aus Phenylhydrazin und Benzoylacetessigester der 1,3-Diphenyl-5-Methylpyrazol-4-Karbonsäureester, welcher beim Verseifen unter CO_2 -Abspaltung das 1,3-Diphenyl-5-Methylpyrazol liefert:



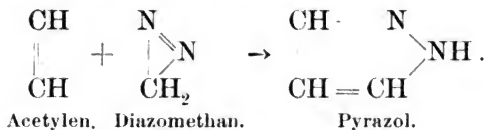
Statt dieser β -Diketone resp. β -Diketokarbonsäuren kann man auch β -Ketoaldehyde verwenden.

Eine weitere allgemein verwendbare Synthese, welche zu Pyrazolderivaten führt, beruht auf der Addition von Diazoessigester an ein- oder zweibasische Säuren der Acetylenreihe. So entsteht aus Acetylendikarbonsäure und Diazoessigester ein Pyrazoltrikarbonsäureester, welcher durch CO_2 -Abspaltung in das Pyrazol übergeführt werden kann:





Analog wirken auch Karbonsäureester der Äthylenreihe, nur erhält man hierbei zuerst Dihydropyrazolverbindungen, sog. Pyrazoline, welche sich aber durch Oxydationsmittel leicht in Pyrazolderivate überführen lassen. Ferner läßt sich der Diazoessigester auch durch das Diazomethan ersetzen, und auf diese Weise ist es sogar möglich, durch Addition von Diazomethan an Acetylen das Pyrazol selbst synthetisch herzustellen:



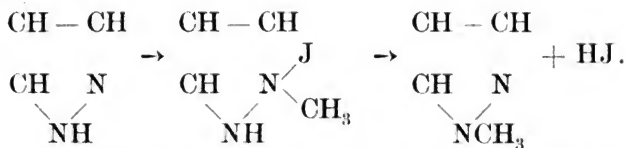
Wir haben eingangs dieses Kapitels das Pyrazol schematisch vom Pyrrol abgeleitet, in seinem chemischen Verhalten rechtfertigt es aber diese Ableitung in keiner Weise. Während z. B. das Pyrrol kaum basischen Charakter zeigt, bildet das Pyrazol mit Säuren wohl definierte Salze. Das Gesamtverhalten des Pyrazols ergibt, daß es seinem chemischen Charakter nach dem Benzol sehr nahe steht und in noch ausgesprochenerer Weise, als das Thiophen, sog. aromatischen Charakter zeigt, eine Eigenschaft, welche durch eine ganze Reihe von Reaktionen festgestellt ist. Das Pyrazol liefert mit rauchender Schwefelsäure eine Sulfosäure, welche in ihrer Reaktionsfähigkeit mit der Benzolsulfosäure große Ähnlichkeit zeigt.

Mit Halogenen bildet es Substitutionsprodukte, welche in ihrer Beständigkeit mit den Halogenbenzolen übereinstimmen, denn das Halogen ist eher noch fester gebunden als in diesen.

Mit Salpetersäure entstehen Nitroverbindungen, welche sich durch Reduktion in Aminoverbindungen überführen lassen, und diese zeigen dieselbe Reaktionsfähigkeit wie die Amine des Benzols; mit salpetriger Säure liefern sie Diazoverbindungen, welche einerseits sich mit Phenolen zu Azofarbstoffen kuppeln lassen, andererseits aber mit Hilfe der Sandmeyerschen Reaktion Halogenpyrazole bilden. In einer Eigenschaft unterscheiden sich aber die Diazoverbindungen des Pyrazols von denen des Benzols, nämlich in der Beständigkeit. Die Diazoverbindungen des Benzols sind gegen Wasser nicht beständig, dagegen sind es diejenigen des Pyrazols; die letzteren müssen schon auf höhere Temperaturen erhitzt werden, um Stickstoff zu entwickeln. Ferner lassen sich die alkylierten Pyrazole durch Oxydationsmittel in Karbonsäuren überführen, das Pyrazol selbst ist dagegen wie das Benzol gegen diese Agentien sehr beständig.

Wie oben schon erwähnt, bildet das Pyrazol mit Säuren Salze, dieselben zeigen aber im großen und ganzen keinen hohen Grad der Beständigkeit. Mit verschiedenen Salzen der Schwermetalle, wie Quecksilberchlorid, Silbernitrat, Platinchlorid usw., bildet das Pyrazol additionelle, ziemlich beständige Verbindungen, wobei als Eigentümlichkeit hervorzuheben ist, daß das Chlorplatinat beim Erhitzen leicht vier Moleküle Chlorwasserstoff abspaltet und Platinchloridverbindungen liefert. Mit Jodalkylen entstehen Ammoniumverbindungen, welche beim Destillieren sich

derartig zersetzen, daß das Alkyl substituierend in die Iminogruppe eintritt — falls diese noch unbesetzt ist — und Jodwasserstoff sich abgespaltet. Man gelangt also auf diese Weise zu am Stickstoff substituierten Pyrazolen:

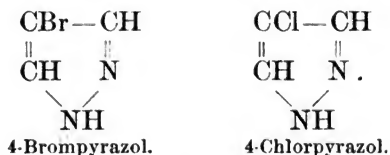


Im Verhalten gegen Reduktionsmittel wie Natrium und Alkohol besteht bei den verschiedenen Pyrazolen ein Unterschied. Diejenigen, bei welchen der Wasserstoff der Iminogruppe durch den Phenylrest ersetzt ist, nehmen bei der Einwirkung von Natrium und Alkohol leicht ein Molekül Wasserstoff auf und gehen in Pyrazoline über. Bei allen anderen Pyrazolen findet diese Reduktion nicht statt.

Das Pyrazol ist kristallinisch und bildet schöne farblose Nadeln vom Schm.-P. 69—70°. In kaltem Wasser, Alkohol, Äther und Benzol löst es sich leicht. Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine ätherische Pyrazollösung und bildet farblose äußerst hygroskopische Nadeln. Das Chlorplatinat entsteht beim Versetzen einer salzsauren konzentrierten Pyrazollösung mit Platinchlorid und kristallisiert in schönen gelbroten Nadeln, welche, wie schon erwähnt, unter Verlust von vier Molekülen Chlorwasserstoff eine Platino-

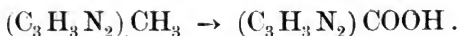
verbindung, $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2 \text{ } \text{PtCl}_2$, liefern, die ein hellgelbes Pulver bildet.

Bei den halogensubstituierten Pyrazolen ist hervorzuheben, daß das Halogen, wenn es in der 4-Stellung sich befindet, am festesten gebunden ist; z. B.:



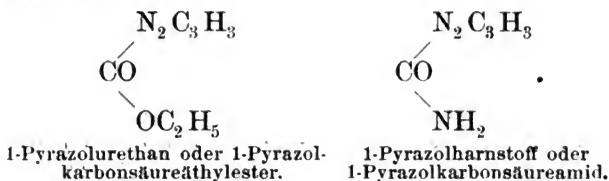
Die am Stickstoff phenylierten Pyrazole werden bei der Einwirkung von Salpetersäure oder Schwefelsäure nicht im Pyrazolkern, sondern im Benzolkern substituiert; es entsteht also aus dem 1-Phenylpyrazol durch Einwirkung von Salpetersäure ein 1-Nitrophenylpyrazol, durch Schwefelsäure ein 1-Sulfophenylpyrazol.

Die Darstellung der Pyrazolkarbonsäuren haben wir gelegentlich der allgemeinen Pyrazolsynthesen schon kennen gelernt; wir haben ferner im Laufe der allgemeinen Besprechung der Pyrazolderivate gesehen, daß sich in den alkylierten Pyrazolen genau wie in den alkylierten Benzolen die Alkylgruppe leicht zu einer COOH-Gruppe oxydieren läßt:



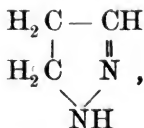
Die Karboxylgruppe läßt sich nun leicht wieder unter Bildung von Pyrazolen abspalten. Es ist eine allgemeine Erfahrungstatsache, daß in einem Ringsystem, welches Stickstoff enthält, der letztere ungemein lockernd auf die in seiner Nachbarschaft befindlichen COOH-Gruppen wirkt. Es lassen sich demgemäß die in 3- und 5-Stellung befindlichen COOH-Gruppen leichter abspalten als die in 4-Stellung. Die Pyrazol-

karbonsäuren erweisen sich als echte Karbonsäuren und bilden demgemäß Säureester, Säureamide, Säurechloride usw. Weiterhin ist zu bemerken, daß eine 1-Pyrazolkarbonsäure nicht existiert, dagegen ihr Äthylester und ihr Amid bekannt sind; ersterer kann auch als 1-Pyrazolurethan, letzteres als 1-Pyrazolharnstoff aufgefaßt werden:



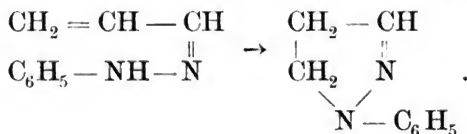
B. Pyrazoline.

Die Pyrazoline sind dihydrierte Pyrazole, sie enthalten also ein Molekül Wasserstoff mehr. Will man diese Pyrazolhydrierungsprodukte mit einer sog. Strukturformel veranschaulichen, so kommen auf Grund ihrer Synthesen und ihres chemischen Verhaltens eine ganze Reihe von Formulierungen in Betracht. Es würde hier zu weit führen, die Gründe, welche für oder gegen die eine oder andere Formel sprechen, auszuführen. Man bedient sich zur Veranschaulichung des Pyrazolins selbst folgender Formel:



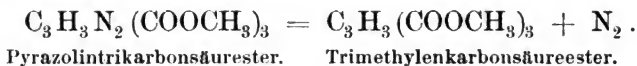
wobei aber nicht zu übersehen ist, daß man dabei auf völlig hypothetischem Boden steht. Die Pyrazo-

line entstehen durch Umlagerung von Hydrazonen ungesättigter Aldehyde und Ketone; so entsteht aus dem Akroleinphenylhydrazon das 1-Phenylpyrazolin:



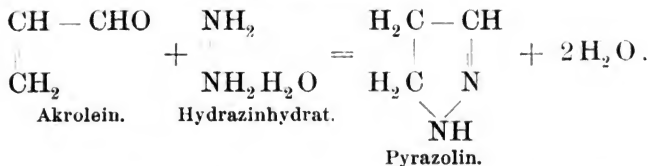
Ferner entstehen die Pyrazoline durch Reduktion der Pyrazole mit Natrium und Alkohol.

In ihrem chemischen Verhalten unterscheiden sich die Pyrazoline in evidenter Weise von den Pyrazolen. Während letztere sich durch große Beständigkeit ausgezeichnet haben, sind die Pyrazoline in hohem Grade unbeständig. Erhitzt man Pyrazolinkarbonsäureester, so findet eine vollständige Zersetzung statt, es wird aller Stickstoff abgegeben, und es resultiert Trimethylenkarbonsäureester:



Oxydationsmittel, selbst schwächere wie Eisenchlorid, Wasserstoffsuperoxyd usw., wirken auf die Pyrazoline leicht ein, es entstehen unbeständige rote und blaue Farbstoffe. Die Pyrazoline sind schwache Basen, welche nur von konzentrierten Säuren zu unbeständigen Salzen gelöst werden. Durch Einwirkung von Brom kann man zu den Pyrazolen gelangen, eine Reaktion, welche aber nicht immer glatt verläuft.

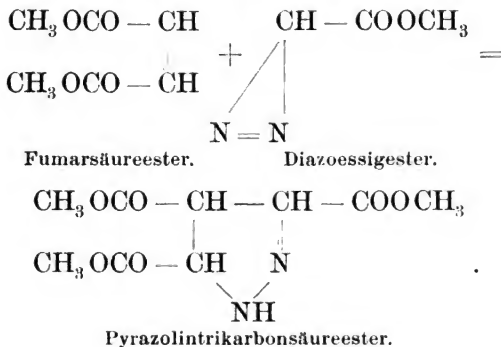
Pyrazolin, die Grundsubstanz dieser Verbindung, wird erhalten durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Akrolein:



Das Pyrazolin ist eine farblose Flüssigkeit von aminartigem Geruch, welche sich an der Luft gelblich färbt. Es ist mit Wasserdämpfen, ja sogar mit Ätherdämpfen flüchtig. Mit Wasser und Alkohol mischt es sich in jedem Verhältnis, S.-P. 144°.

Das Pyrazolin ist von allen Pyrazolinderivaten das beständigste; so wird es von konzentrierter Salzsäure nur schwer angegriffen, dagegen spalten es heiße konzentrierte Alkalien unter Ammoniakentwicklung. Ammoniakalische Silberlösung wird in der Wärme reduziert, dagegen Fehlingsche Lösung nicht.

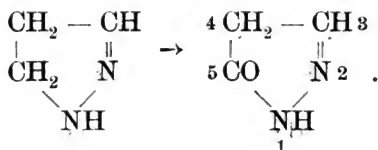
Von den Derivaten des Pyrazolins sind noch zu erwähnen die Karbonsäuren desselben, welche durch Einwirkung von Diazoessigester auf Äthylenkarbonsäuren entstehen, genau wie die Pyrazolkarbonsäuren aus diesem Reagens und Acetylenkarbonsäuren:



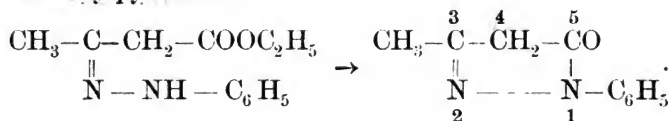
Die Unbeständigkeit der Pyrazolinkarbonsäureester beim Erhitzen ist oben schon hervorgehoben worden. Von Mineralsäuren werden sie unter Aufspaltung des Rings ebenfalls zersetzt.

C. Pyrazolone.

Denkt man sich im Pyrazolin eine CH_2 -Gruppe durch eine CO -Gruppe ersetzt, so gelangt man zu dem Pyrazolon:



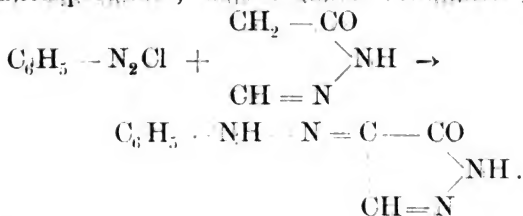
Neben der Oxydation der Pyrazolidone (S. 57) entstehen die Pyrazolone durch Alkoholabspaltung aus den Phenylhydrazonen der β -Ketosäureester. So entsteht aus dem Phenylhydrazonacetessigester ein 1-Phenyl-3-Methylpyrazolon:



Die Pyrazolone sind die zuerst hergestellten Verbindungen der Pyrazolgruppe; sie besitzen schwach basischen und zugleich auch schwach sauren Charakter, so daß sie sich sowohl in Alkalien wie in Säuren lösen. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure entstehen Isonitrosoverbindungen, indem die beiden Wasserstoffe der CH_2 -Gruppe durch die NOH -Gruppe ersetzt werden:

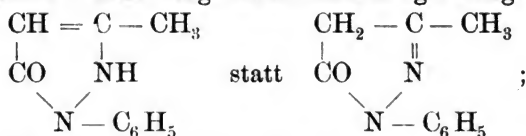


Die beiden Wasserstoffe der der CO-Gruppe benachbarten Methylengruppe zeigen im allgemeinen eine große Reaktionsfähigkeit, so entstehen bei der Einwirkung von Benzaldehyd wohlcharakterisierte Benzylidenverbindungen. Mit Diazosalzen reagieren sie ebenfalls sehr leicht, es entstehen auf diese Weise rot gefärbte Kondensationsprodukte, welche sauren Charakter zeigen:



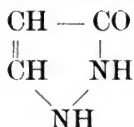
Das Pyrazolon wurde zuerst aus der 4-Pyrazolonkarbonsäure durch CO_2 -Abspaltung hergestellt. Das Pyrazolon ist kristallinisch, es bildet farblose und geruchlose Nadelchen, die in Wasser und Alkohol leicht, in Äther schwer löslich sind und bei $163-165^\circ$ schmelzen. Es reduziert ammoniakalische Silberlösung, dagegen nicht Fehlingsche Lösung. Vom Pyrazolon leiten sich nun auch wieder Derivate ab wie Phenyl- resp. Alkylpyrazolone, ferner Pyrazolonkarbonsäuren, eine ausführlichere Besprechung dieser Derivate würde aber über den Rahmen dieses Bändchens hinausgehen. Dagegen ist noch auf ein interessantes Verhalten des 1-Phenyl-3-Methylpyrazolons aufmerksam zu machen. Diese Verbindung, welche ja aus dem

Acetessigesterphenylhydrazon erhalten wird, kann durch Jodmethyl in Methylalkoholäther beim Erhitzen unter Druck methyliert werden. Die Methylierung erfolgt in diesem Falle aber an dem zweiten Stickstoffatom, so daß man das 1-Phenyl-3-Methylpyrazolon durch folgende Formulierung auszudrücken gezwungen ist:



oder man muß eine Umlagerung während der Methylierung in diesem Sinne annehmen. Daß bei dieser Methylierung tatsächlich ein 1-Phenyl- 2, 3-Dimethylpyrazolon vorliegt, geht aus seiner Synthese aus Acetessigester und Methylphenylhydrazon hervor. Diese Verbindung ist das therapeutisch so wichtige Antipyrin. Dasselbe ist eine starke einsäurige Base, welche mit Säuren Salze bildet. Aus seiner wäßrigen Lösung wird es durch Alkalien gefällt. Mit Eisenchlorid entsteht eine tiefrote, mit salpetriger Säure eine grüne Färbung, eine Reaktion, welche äußerst empfindlich ist. Es kristallisiert in großen Kristallen vom Schm.-P. 113°.

Wir haben im Antipyrin einen zweiten Pyrazolontypus kennen gelernt; hierzu kommt noch ein dritter. Derselbe wird durch die Formulierung



ausgedrückt. Dieser Typus unterscheidet sich natürlich nur dann von dem des Antipyrins, wenn die Wasserstoffe

der beiden Iminogruppen durch verschiedene Radikale ersetzt sind, wie es eben im Antipyrin der Fall ist.

Hieran schließen sich noch die Pyrazolidine, Verbindungen, welchen folgende Formulierung

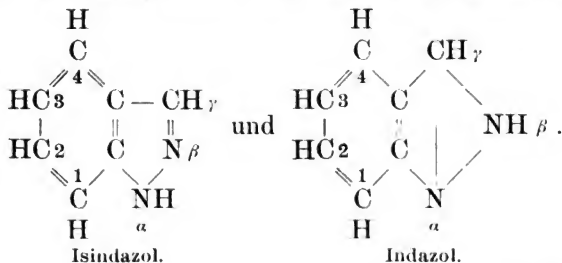
zugeschrieben wird:
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{NH} \\ | \quad \diagup \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \text{NH}, \text{ und von diesen}$$

leiten sich die Pyrazolidone der Formel
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{NH} \\ | \quad \diagup \\ \text{CH}_2 - \text{CO} \end{array} \text{NH}$$

ab. Es sind dies jedoch Verbindungen, welche weniger allgemeines Interesse beanspruchen.

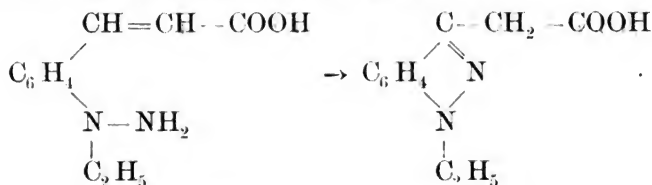
D. Benzopyrazole.

Wie sich vom Furan durch Kondensation eines Benzolrings mit einem Furanring das Benzofuran, vom Thiophen das Benzothiophen, vom Pyrrol das Indol ableitet, so leitet sich in derselben Weise vom Pyrazol das Benzopyrazol ab. Hierbei ist jedoch ein Unterschied zu beachten, je nachdem die Imidogruppe oder der Stickstoff des Pyrazols an einen Kohlenstoff des Benzolrings gebunden ist. Im ersteren Falle entstehen die sog. Isindazole, im letzteren die Indazole. Sie entsprechen den beiden Formulierungen:

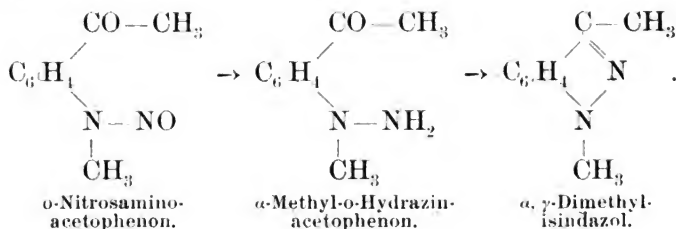


Isindazolverbindungen.

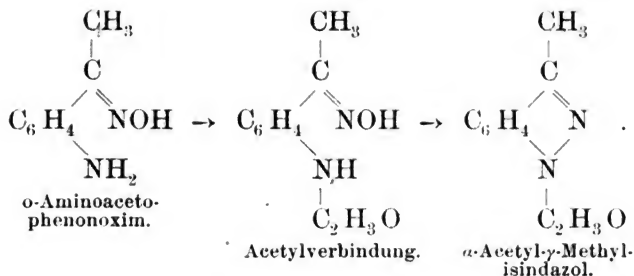
Derartige Verbindungen entstehen nach einigen allgemeinen Reaktionen. Die *o*- α -Alkylhydrazinzimtsäuren kondensieren sich in alkalischer Lösung unter dem oxydierenden Einfluß des Luftsauerstoffs zu Isindazolderivaten. So gibt die α -Äthyl-*o*-Hydrazinzimtsäure eine α -Äthylisindazolessigsäure:



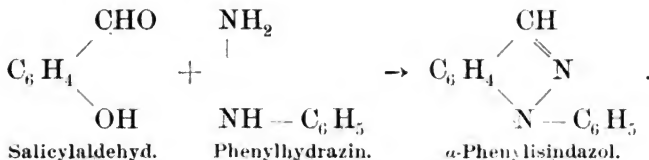
In analoger Weise reagieren die α -substituierten *o*-Hydrazinacetophenone. Diese letzteren Verbindungen, welche bei der Reduktion von *o*-Nitrosaminacetophenonen sich bilden sollen, sind überhaupt nicht zu isolieren, sondern gehen spontan in die entsprechenden Isindazole über:



Sie entstehen ferner bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf *o*-Aminoketoxime bei Gegenwart von Eisessig oder Essigsäureanhydrid, wobei zuerst eine Acetylierung der Aminogruppe erfolgt:



Auch die Einwirkung von Phenylhydrazin auf o-Oxyaldehyde liefert Isindazole:

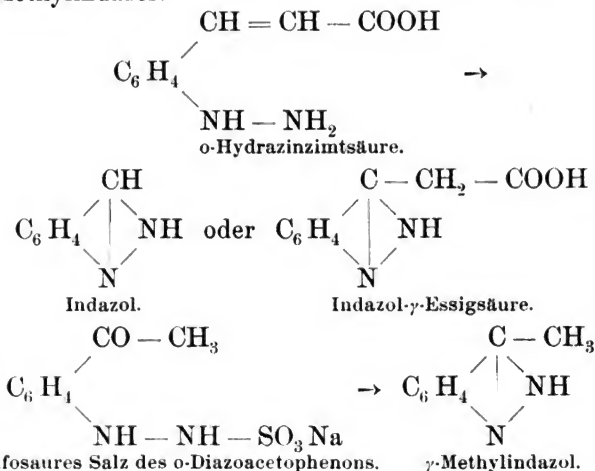


Die Isindazole sind schwache Basen. Mit Acetylchlorid und salpetriger Säure reagieren die α -substituierten Isindazole nicht. Bei den acetylierten Isindazolen ist zu merken, daß sich die Acetylgruppe nicht entfernen läßt, ohne daß der Pyrazolring gesprengt wird.

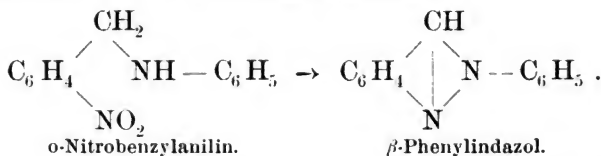
Indazolverbindungen.

Indazole entstehen nach den gleichen Reaktionen wie die Isindazole, nur mit dem Unterschied, daß der α -Stickstoff der Hydrazingruppe nicht alkyliert sein darf. So liefert die o-Hydrazinzimtsäure beim Erhitzen das Indazol unter Abspaltung von Essigsäure; erhitzt man nicht, so bildet sich Indazol- γ -Essigsäure. Ferner liefert das o-Hydrazinacetophenon bzw. das

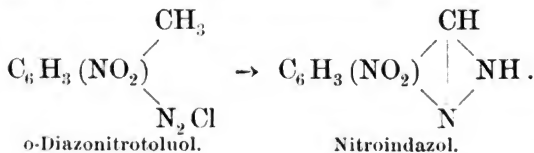
diazosulfosaure Salz des o-Aminoacetophenons das γ -Methylindazol:



Ferner erhält man β -phenylierte Indazole durch Reduktion von o-Nitrobenzylanilinen:



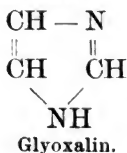
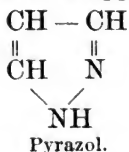
Behandelt man die Diazoverbindungen gewisser o-Aminotoluole mit Wasser in der Kälte, so entsteht statt der Phenole ein Indazolderivat:



Die Indazole sind wie die isomeren Isindazole schwach basische Verbindungen, deren basische Eigenschaften jedoch durch den Eintritt negativer Gruppen in den Benzolkern so geschwächt bzw. geändert werden können, daß sie schwach sauren Charakter annehmen, z. B. das Nitroindazol. Mit Acetylchlorid und salpetriger Säure reagieren dieselben. Es leiten sich vom Indazol auch hydrierte Indazole ab, wie vom Pyrazol das Pyrazolin; ebenso gibt es ein Benzopyrazolon, Indazolon genannt, welches durch Kondensation eines Benzolrings mit einem Pyrazolonring entstanden ist.

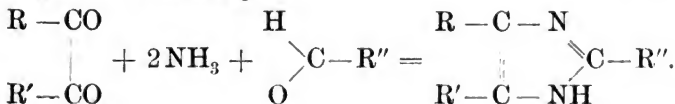
Glyoxalingruppe.

Im Pyrazol und seinen Derivaten sahen wir ein Ringsystem von Kohlenstoff- und Stickstoffatomen, in welchem auf Grund der Synthesen die beiden Stickstoffatome benachbart angenommen werden. Im Glyoxalin haben wir ein System, in welchem dieselben durch eine CH-Gruppe getrennt sind:

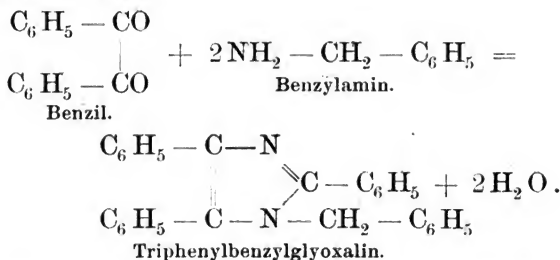


Zur Darstellung der Glyoxalinderivate sind verschiedene allgemeine Reaktionen bekannt.

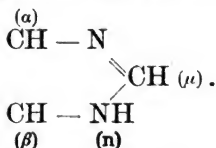
α -Diketoverbindungen kondensieren sich mit Ammoniak und Aldehyden zu Glyoxalinderivaten nach folgender Gleichung:



α -Diketone kondensieren sich mit primären Aminen der allgemeinen Formel $R - CH_2 - NH_2$ ebenfalls zu Glyoxalinderivaten:



Die Glyoxaline zeigen basischen Charakter und zwar in stärkerer Weise wie die Pyrazole, denn sie bilden mit allen stärkeren Säuren beständige Salze. Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid wird der Imidwasserstoff nicht benzoyliert, sondern es tritt eine Aufspaltung des Ringes ein. Durch Reduktionsmittel werden sie nicht reduziert, es sind zwar hydrierte Glyoxaline bekannt, dieselben werden aber auf andere Weise erhalten. Auch gegen Oxydationsmittel zeigen sie sich beständig, durch Chlor und Brom werden sie direkt substituiert. Die Stellung der Substituenten kann durch Zahlen bezeichnet werden, doch ist folgende Bezeichnungsweise gebräuchlicher:



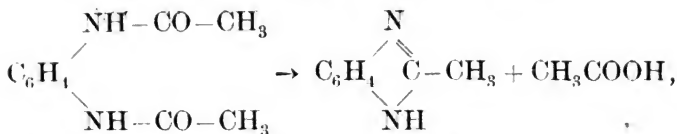
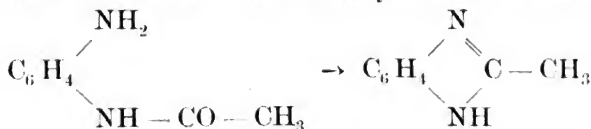
Das Glyoxalin entsteht bei der Oxydation des Äthylalkohols durch Salpetersäure; es bildet stark alkalisch reagierende, in Wasser und Äther leicht lösliche

Kristalle vom Schm.-P. 88—89°. Brom in wäßriger Lösung gibt Tribromglyoxalin, konzentrierte Salpetersäure eine Nitroverbindung. Es leiten sich natürlich von demselben ebenfalls eine ganze Reihe von Derivaten, wie alkylierte Glyoxaline, Glyoxalinkarbonsäuren usw., ab.

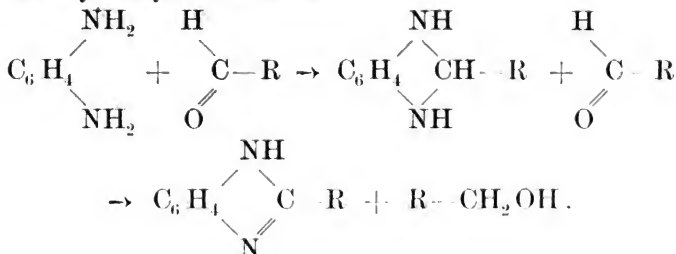
Benzoglyoxalin.

Die Kondensation eines Glyoxalinrings mit einem Benzolring führt zu dem Benzoglyoxalin.

Die Benzoglyoxaline entstehen am einfachsten durch Erhitzen von mono- oder diacetylierten o-Diaminen:



ferner durch Kondensation von Aldehyden mit o-Diaminen, wobei wahrscheinlich intermediär Dihydroglyoxaline entstehen, welche dann durch überschüssigen Aldehyd oxydiert werden:

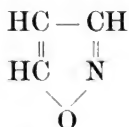


Die Benzoglyoxaline sind feste kristallisierende Verbindungen, die mit Säuren beständige Salze bilden. Gegen Oxydations- und Reduktionsmittel sind dieselben sehr beständig. Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid und Natronlauge wird der Glyoxalinring unter Bildung dibenzoylierter o-Diamine aufgespalten. Besonders interessant ist die leichte Substituierbarkeit des Imidwasserstoffs durch Chlor; beim Kochen mit Benzol findet hierbei eine Wanderung des Chlors in den Benzolring statt, so daß weiteres Chlor wiederum den Imidwasserstoff substituieren kann, worauf dieselbe Wanderung erfolgt, was so oft wiederholt werden kann, bis alle Wasserstoffe des Benzolrings ersetzt sind.

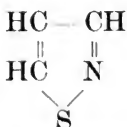
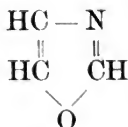
Die einfachste Verbindung ist das Benzoglyoxalin, auch o-Phenylformamidin genannt. Es wurde zuerst durch Erhitzen von o-Phenylendiamin mit Ameisensäure erhalten. Es ist kristallinisch und schmilzt bei 170°.

Azole.

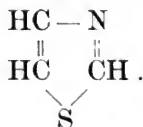
Unter diesem Namen werden wir noch einige Gruppen von cyklischen Verbindungen betrachten, welche sich von dem Furan oder Thiophen durch Ersatz einer CH-Gruppe durch Stickstoff ableiten. Je nach der Stellung des Stickstoffs zum Sauerstoff oder Schwefel werden die verschiedenen Gruppen eingeteilt:



Isoxazol.

Thio- α -Monazol.

Oxazol.



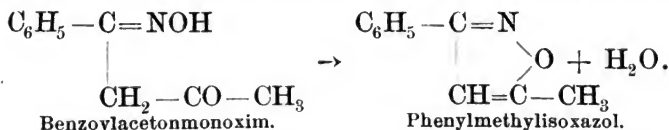
Thiazol.

Strenggenommen gehören zu den Azolen auch das Pyrazol und das Glyoxalin, welche beide Ver-

bindungen sich vom Pyrrol in analoger Weise ableiten; aber die an und für sich schwierige Übersicht über diese Verbindungen rechtfertigt wohl die Abtrennung dieser beiden Verbindungen, zumal sie wegen ihrer größeren Bedeutung eine eingehende Behandlung verlangen.

A. Isoxazole.

Die Isoxazole entstehen durch Einwirkung von Hydroxylamin auf β -Diketone bzw. β -Ketoaldehyde, wobei intermediär jedenfalls die Monoxime entstehen:



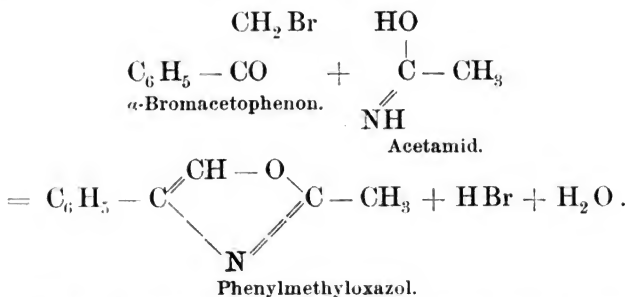
Die Isoxazole sind schwache Basen. Durch naszierenden Wasserstoff wird unter Bildung von β -Diketoniminen der Ring gesprengt.

Das Isoxazol selbst ist nicht bekannt, dagegen schon das Methylixoxazol. Und von diesem entstehen wieder Derivate, wie Karbonsäuren, Ketone, hydrierte Isoxazole usw., von denen die Ketone unter dem Namen Isoxazolone infolge interessanter tautomerer Reaktionen die wichtigsten sind.

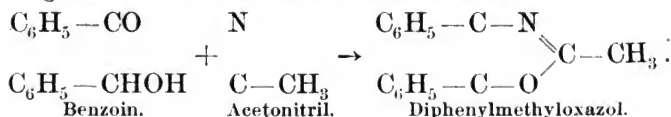
Die ihnen analog zusammengesetzten Thio- α -Monazole sind von untergeordneter Bedeutung.

B. Oxazole.

Die Oxazole lassen sich durch Einwirkung von α -halogensubstituierten Ketonen auf Säureamide herstellen, wobei zu bemerken ist, daß die Säureamide in diesem Falle nach der sog. Imidform reagieren, z. B.:

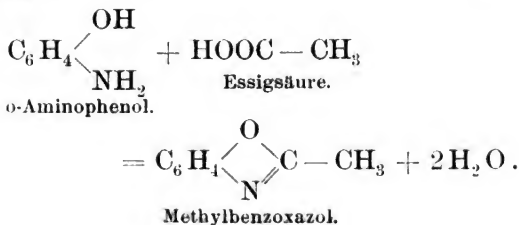


Ferner entsteht z. B. das Diphenylmethyloxazol bei der Einwirkung von Benzoin auf Acetonitril bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure:



Die Oxazole sind schwache Basen, ihre Salze werden schon durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt; beim Eindampfen mit Salzsäure werden sie in Amine und Karbonsäuren gespalten.

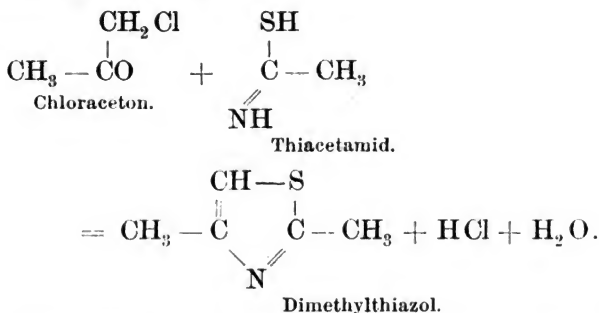
Die Benzoxazole werden bei der Einwirkung von organischen Säuren auf o-Aminophenole erhalten, es ist diese Reaktion völlig analog derjenigen, mit deren Hilfe aus den o-Diaminen die Benzoglyoxaline entstehen:



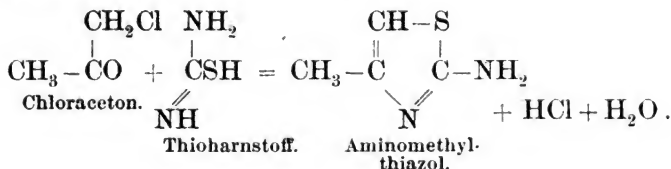
Das Benzoxazol selbst wird aus o-Aminophenol und Ameisensäure erhalten. Es ist eine sehr schwache Base und wird durch Salzsäure wieder in o-Aminophenol und Ameisensäure gespalten.

C. Thiazole.

Wir haben soeben bei den Oxazolen gesehen, daß dieselben bei der Einwirkung von Säureamiden auf α -Chlorketone entstehen. Ersetzt man nun in dieser Reaktion die Säureamide durch Thioamide, so entstehen die Thiazole:

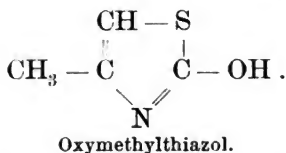
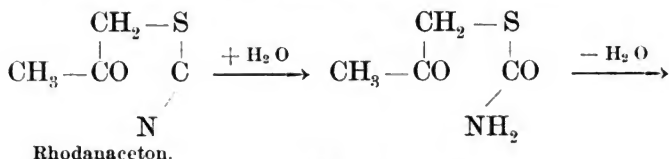


Verwendet man hierzu statt der Thioamide der Karbonsäuren den Thioharnstoff, so erhält man ein Aminothiazol:

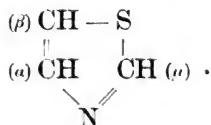


Oxythiazole entstehen bei der Einwirkung von Rhodansalzen auf α -Chlorketone, allerdings nicht in

einfacher Reaktion, indem erst Wasser aufgenommen und dann wieder abgegeben wird:



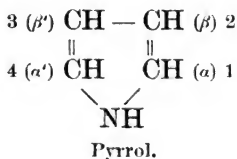
Das Thiazol und seine alkylierten Homologen sind sehr flüchtige Flüssigkeiten, im Gegensatz zu den phenylierten Thiazolen, welche meist fest sind. Die Thiazole reagieren neutral, sie sind in hohem Grade beständig und zeigen nur eine geringe Neigung zur Substitution; von konzentrierter Salpetersäure werden sie selbst in der Hitze nicht angegriffen; auch addieren sie nur sehr lose Halogen. Mit Schwermetallsalzen bilden sie Doppelverbindungen. Ebenso addieren sie als tertiäre Basen Alkyljodide und bilden damit Alkylthiazoliumjodide. Besonders hervorzuheben ist noch, daß die alkylierten Thiazole sich nicht zu Karbonsäuren oxydieren lassen, sie werden vielmehr vollständig verbrannt. Die Substituenten im Thiazol werden nach folgender Formulierung bezeichnet:

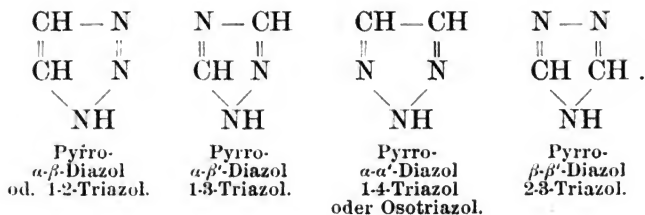


Das Thiazol ist eine farblose, sehr flüchtige hygroskopische Flüssigkeit, die sich mit allen Lösungsmitteln in jedem Verhältnis mischt. Aminothiazole und Oxythiazole haben wir oben schon kennen gelernt; außerdem ist auch eine ganze Reihe der verschiedensten Karbonsäuren des Thiazols bekannt, zu ihrer Darstellung verwendet man eben statt der Chlorketone chloresubstituierte Ketosäuren. Auch hydrierte Thiazole sind bekannt, sie werden Thiazoline und Thiazolidine genannt. Durch direkte Reduktion lassen sie sich nicht aus den Thiazolen erhalten, sondern sie müssen durch unmittelbare Synthesen hergestellt werden.

Triazolgruppe.

Die Verbindungen, welche zu dieser Gruppe gehören, enthalten ein Ringsystem, welches aus drei Stickstoffatomen und zwei Kohlenstoffatomen gebildet ist. Sie gestatten eine große Mannigfaltigkeit in bezug auf die Anordnung und Verteilung der Atome im Ring. Bei der schematischen Ableitung legt man ihnen das Pyrrol zugrunde und denkt sich zwei CH-Gruppen durch zwei Stickstoffatome ersetzt; sie werden also als Pyrro-Diazole aufgefaßt, wobei die Stellung der beiden Stickstoffatome durch griechische Buchstaben oder durch Zahlen in folgender Weise ausgedrückt wird:





A. Pyrro- α - β -Diazole.

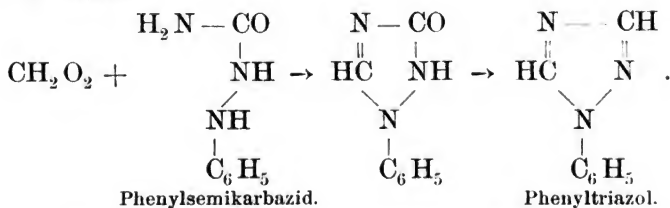
Die wichtigsten Vertreter dieser Gruppe, welche auch Azimidotriazole genannt werden, gehören zu den sog. Benzo- α - β -Diazolen, sie werden auch Azimidobenzole genannt; dies sind also Verbindungen, welche durch Kondensation eines Benzolrings mit einem Pyrro- α - β -Diazolring entstanden sind. Aus diesem Benzo- α - β -Diazol läßt sich durch Oxydation der Benzolring entfernen, so daß die Grundsubstanz dieser Gruppe, das Pyrro- α - β -Diazol selbst erhalten werden kann. Die Benzoverbindungen lassen sich herstellen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Phenylen-diamine (s. Bd. III, S. 56).

B. Pyrro- α - β' -Diazole.

Diese Verbindungen werden auch kurzweg mit dem Namen Triazole bezeichnet. Die erste Synthese eines derartigen Triazolderivates wurde in der Weise ausgeführt, daß man auf das durch Einleiten von Cyangas in eine wäßrige Emulsion von Phenylhydrazin erhaltliche Dicyanphenylhydrazin Essigsäureanhydrid einwirken ließ. Für das Dicyanphenylhydrazin wurde nun zuerst eine Formulierung angenommen, welche durch eingehenderes Studium dieser Verbindung bzw. durch ihre Synthese aus Hydrazin und Flavewanwasser-

stoff als unrichtig befunden wurde. Diese unrichtige Formulierung war die Veranlassung zu einem Streit, da nach der ersten Formulierung des Dicyanphenylhydrazins bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Dicyanphenylhydrazin dasselbe Triazolderivat entstehen müßte, wie bei der Einwirkung von Acetylurethan auf Phenylhydrazin, was aber nicht der Fall war.

Außerdem lassen sie sich noch erhalten durch Einwirkung von Ameisensäure auf Semikarbazid in der Hitze:



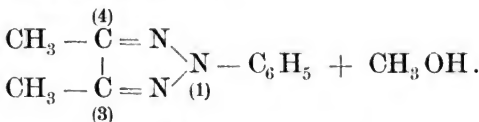
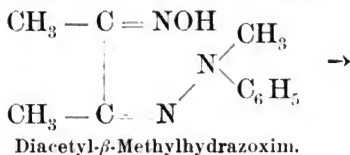
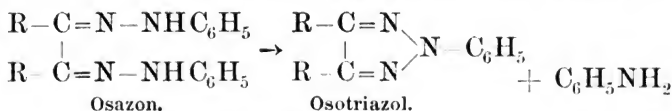
Die Triazole besitzen schwach basische Eigenschaften, vermögen aber trotzdem auch mit Metallen Salze zu bilden, wobei der Wasserstoff der Imidgruppe durch das Metall ersetzt wird. Die am Kohlenstoff alkylierten Derivate lassen sich leicht zu Karbonsäuren oxydieren, und diese gehen unter Abspaltung von CO_2 in Triazole über. Besonders interessant ist, daß bei den am Stickstoff phenylierten Derivaten sich die Phenylgruppe wegoxydieren läßt, wenn man mit Permanganat in saurer Lösung oxydiert.

Der Triazolring besitzt überhaupt eine auffallende Festigkeit, selbst die Aminoverbindungen vertragen ein längeres Kochen mit verdünnten Mineralsäuren und starken Alkalien, erst beim Erhitzen unter Druck kann bei den meisten der Ring gesprengt werden.

Das Triazol selbst ist schon des öfteren auf verschiedenen Wegen hergestellt worden; es bildet eine große Anzahl von Derivaten, alkylierte und arylierte Triazole, Halogen- und Aminoderivate, Oxytriazole, Triazolone genannt, Karbonsäuren usw.

Osotriazole.

Die Osotriazole lassen sich aus den Osazonen oder Hydrazoximen von α -Diketoverbindungen herstellen. Diese Reaktion gelingt bei den Osazonen durch Kochen mit Säuren oder Destillation, bei den Hydrazoximen durch H_2O -Abspaltung mittelst Essigsäureanhydrid oder PCl_5 . Bei den letzteren ist noch zu bemerken, daß sich dieselben von sekundären Hydrazinen ableiten müssen, welche mindestens einen aliphatischen Rest enthalten:



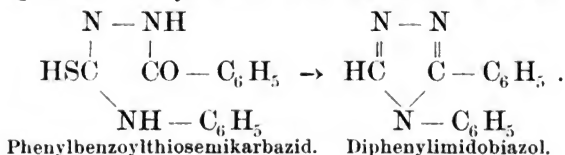
1-Phenyl-3-4-Dimethylosotriazol.

Die Osotriazole sind schwach alkaloidartig riechende Öle, welche bei niedriger Temperatur erstarren. Das Osotriazol selbst besitzt schwach saure Eigenschaften

im Gegensatz zu den n-phenylierten Derivaten, welche sich als schwache Basen erweisen. Auch der Oso-triazolring zeigt eine große Beständigkeit und sog. aromatischen Charakter; es lassen sich infolgedessen die Oso-triazole nitrieren, amidieren, sulfurieren usw. Die aliphatischen Seitenketten liefern bei der Oxydation COOH-Gruppen. Auch Benzo- und Naphthoderivate des Oso-triazols sind bekannt und bilden sich bei der Oxydation von o-Aminoazoverbindungen. Sie sind aber nicht von allgemeinem Interesse.

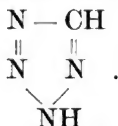
Pyrro- β '- β' -Diazol.

Verbindungen von diesem Typus werden auch Imidobiazole genannt. Sie werden erhalten durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Thiosemikarbazid:

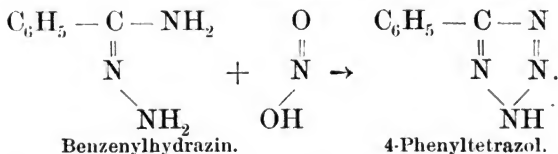
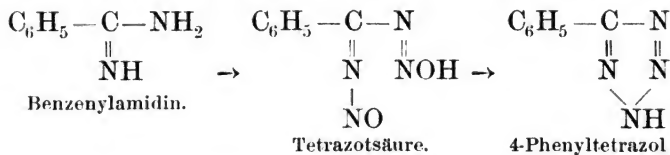
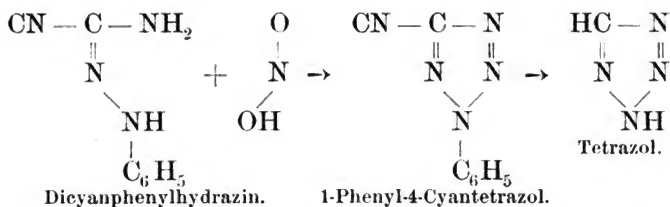


Tetrazolgruppe.

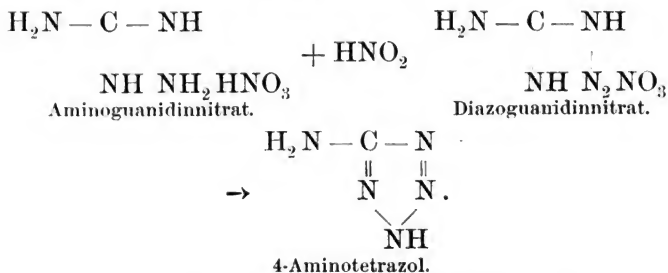
Die Tetrazole werden durch ein Ringsystem von vier Stickstoff- und einem Kohlenstoffatom veranschaulicht:



Die Tetrazole werden erhalten durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Dicyanphenylhydrazin, auf Benzenylamidin und auf Hydrazidine nach folgenden Formulierungen:



Ferner entsteht ein 4-Aminotetrazol bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Aminoguanidinnitrat, wobei als Zwischenprodukt Diazoguanidinnitrat auftritt:



Es sind noch einige weitere Synthesen von Tetrazolen bekannt, wir beschränken uns aber auf diese angeführten.

Auch die Tetrazole sind, mit Ausnahme des n-Phenyltetrazols, sehr beständige Verbindungen; sie erweisen sich, sobald der Imidwasserstoff frei ist, als einbasische Säuren. Oxydationsmittel zerstören nur die Seitenketten, der Tetrazolring bleibt unangegriffen.

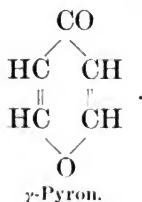
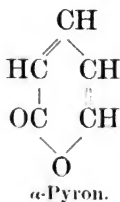
Sechsgliedrige Ringsysteme.

Wir werden bei der Einteilung dieser größten Gruppe von heterocyklischen Verbindungen unserem seitherigen Brauche treu bleiben, und zuerst die Verbindungen mit Sauerstoff als Ringglied, dann die mit Schwefel, und zuletzt wieder die mit Stickstoff als Ringglied behandeln.

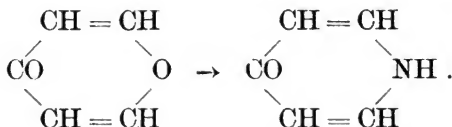
A. Sauerstoff als Ringglied.

(Pyrongruppe.)

Die Verbindungen dieser Gruppe gehören mit wenigen Ausnahmen, zu denen einige Laktone gehören, zu den Derivaten des Pyrons. Demselben liegt ein Ringsystem zugrunde, welches aus fünf Kohlenstoffatomen und einem Sauerstoffatom gebildet ist. Da das Pyron aber nicht fünf CH-Gruppen enthält, sondern statt einer CH-Gruppe eine CO-Gruppe, so ist die Möglichkeit zur Bildung von Isomeren gegeben; man unterscheidet demgemäß zwischen α -Pyrone und γ -Pyrone:

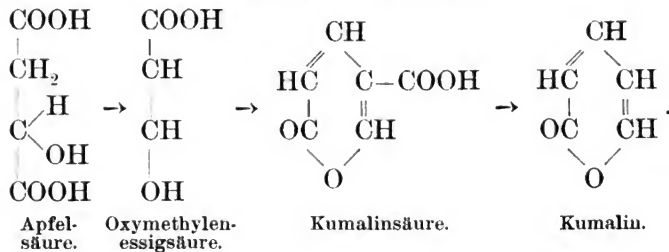


Die α -Pyrone werden auch Kumaline genannt. Beiden Isomeren kommt eine gemeinschaftliche Reaktion zu, welche darauf beruht, daß mit Hilfe von Ammoniak der Sauerstoff durch die Iminogruppe ersetzt werden kann, wodurch ein Übergang zu den später zu besprechenden Pyridinderivaten stattfindet:



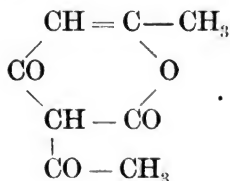
α -Pyrone.

Das Kumalin entsteht aus der Äpfelsäure; dieselbe wird mit warmer, rauchender Schwefelsäure behandelt, wobei sie ein Molekül Ameisensäure verliert und Oxymethylenessigsäure bildet, von welcher sich zwei Moleküle zu einer Pyronkarbonsäure, der sog. Kumalinsäure kondensieren; durch CO_2 -Abspaltung entsteht daraus das Kumalin:

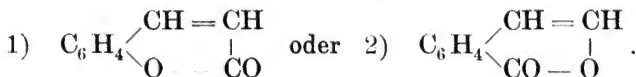


Der Kumalinring läßt sich leicht durch Alkalien, ja sogar schon durch Hydroxylamin aufspalten; die Spaltung ist aber nicht einheitlich, es entstehen stets

eine ganze Reihe von Spaltungsprodukten. Von den Kumalinen lassen sich auch dihydrierte Derivate ableiten, von denen aber nur die erwähnenswert sind, bei welchen eine der beiden CH_2 -Gruppen durch eine CO-Gruppe ersetzt ist. Diese Verbindungen werden Pyronone genannt, und ihr wichtigster Vertreter ist die beim Erhitzen von Acetessigester für sich oder mit Essigsäureanhydrid erhältliche Dehydracetsäure. Dieselbe wird folgendermaßen formuliert:



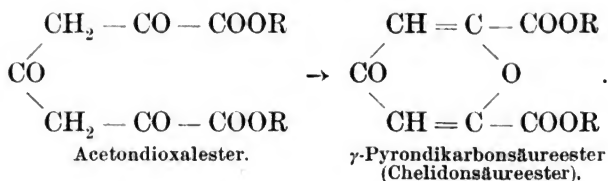
Diese Kumaline vermögen sich nun auch mit einem Benzolring zu kondensieren und bilden dann Benzo- α -Pyronone. Hierbei sind zwei Möglichkeiten vorhanden:



Von den Verbindungen des ersten Typus haben wir bei Besprechung der Benzolderivate schon den wichtigsten Vertreter im Kumarin kennen gelernt; es wird auch die ganze Gruppe als Kumarine bezeichnet, im Gegensatz zu den Isomeren, den sog. Isokumarinen.

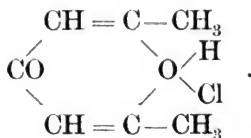
γ -Pyronone.

Die γ -Pyronone entstehen aus Triketoverbindungen durch Wasserabspaltung:



Von den γ -Pyronderivaten kommen verschiedene in der Natur vor, so die eben erwähnte Chelidonsäure, ferner die Mekonsäure, eine Oxypyron- α - α' -Dikarbonsäure usw.

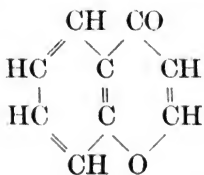
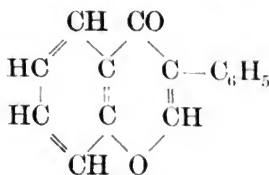
Von den Homologen des γ -Pyrons ist besonders das Dimethylpyron zu erwähnen, welches durch Einwirkung von Phosgen auf Kupferacetessigester nach einer etwas komplizierten Reaktion entsteht. Dasselbe ist von Interesse, weil es die Fähigkeit besitzt, Säuren zu addieren und Salze zu bilden, welche allerdings von viel Wasser wieder gespalten werden. Man nimmt hier an, daß der Ringsauerstoff vom zweiwertigen in den vierwertigen Zustand übergeht, und nennt diese Salze wegen ihrer Analogie mit den Ammoniumsalzen Oxoniumsalze. Das salzsaure Dimethylpyron wird demgemäß folgendermaßen formuliert:



Der Beweis, daß hier in der Tat Salze vorliegen, wurde auf verschiedene Weise erbracht. Das Leitvermögen einer wäßrigen Lösung von Dimethylpyron ist sehr gering, es ist also das Dimethylpyron eine

sehr schwache Base, und ihre Salze sind, wie übrigens oben schon gesagt, in wäßriger Lösung hydrolysiert. Bestimmt man die Leitfähigkeit einer Lösung, in der die Hydrolyse vollständig ist, so muß der Wert der Leitfähigkeit mit dem einer äquivalenten Menge Salzsäure zusammenfallen. Verwendet man die Lösung nicht so verdünnt, daß die Hydrolyse vollständig ist, so muß das Leitvermögen kleiner sein als bei Salzsäure von äquimolekularer Konzentration, da die Anzahl der Wasserstoffionen verringert wurde. Auch mit Hilfe der Gefrierpunktserniedrigung ließ sich die Salz- bildung nachweisen.

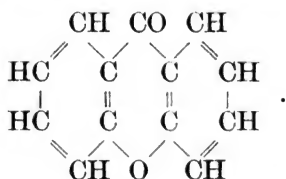
Durch Kondensation eines Benzolrings mit einem γ -Pyron entstehen die sog. Benzo- γ -Pyrone; es sind dies zum Teil in der Natur verbreitete gelbe Farbstoffe wie Chrysin, Luteolin, welche Hydroxylderivate des α -Phenylbenzo- γ -Pyrons oder Flavons sind:

Benzo- γ -Pyron.

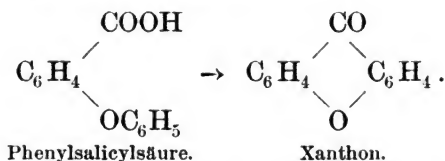
Flavon.

Das Flavon wird erhalten durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf o-Acetoxybenzalacetophenonbromid. Die Flavone zeichnen sich durch ein großes Fluoreszenzvermögen aus.

Weiterhin sind Verbindungen bekannt, welche durch Kondensation von zwei Benzolringen mit einem Pyronring entstanden sind. Es sind dies die sog. Xanthone oder Dibenzo- γ -Pyrone:

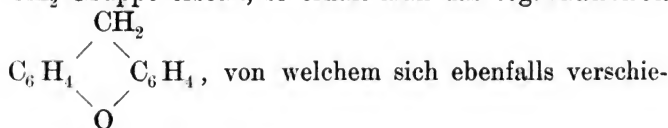


Das Xanthon wird erhalten durch Erhitzen von Salicylsäurephenylester oder Phenylsalicylsäure mit konzentrierter Schwefelsäure:



Die wichtigsten Xanthonderivate sind die Oxyxanthone, hierher gehört z. B. das im Indischgellb sich vorfindende Euxanthon, ein Dioxyxanthon.

Wird die CO-Gruppe des Xanthons durch eine CH₂-Gruppe ersetzt, so erhält man das sog. Xanthen

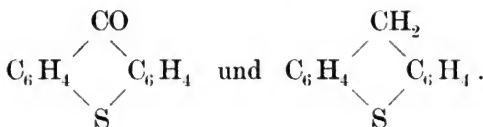


, von welchem sich ebenfalls verschiedene Farbstoffe ableiten.

B. Schwefel als Ringglied.

Der Schwefel besitzt eine ganz geringe Neigung, sich an sechsgliedrigen Ringsystemen zu beteiligen. Die Zahl derartiger Verbindungen ist daher sehr klein. Die bekanntesten Vertreter sind die Analogen des

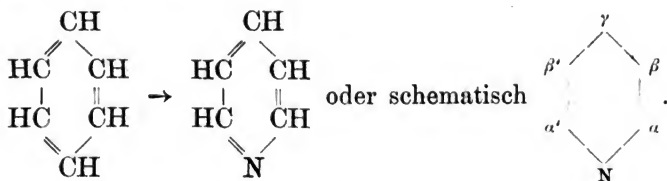
Xanths und Xanths, das Thioxanthon und Thioxanthen:



C. Stickstoff als Ringglied.

Pyridingruppe.

Von denjenigen sechsgliedrigen Ringsystemen, deren Ring aus Kohlenstoff- und Stickstoffatomen besteht, ist das wichtigste aus fünf Kohlenstoff- und einem Stickstoffatom gebildet. Es kann also als ein Benzol aufgefaßt werden, in dem eine CH-Gruppe durch Stickstoff ersetzt ist:

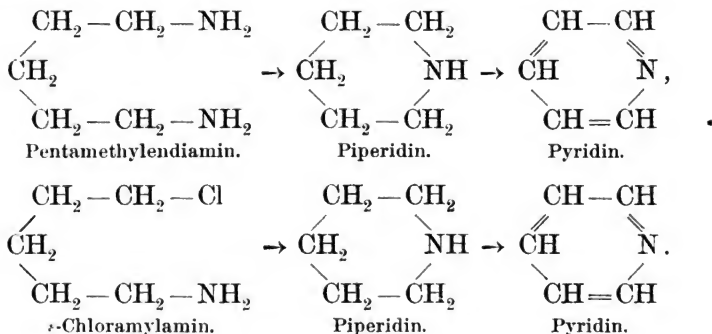


Diese Verbindung heißt Pyridin.

Das Pyridin findet sich im Steinkohlenteer und läßt sich daraus gewinnen, ferner findet es sich in dem Tieröl, dem sog. Dippelschen Öl.

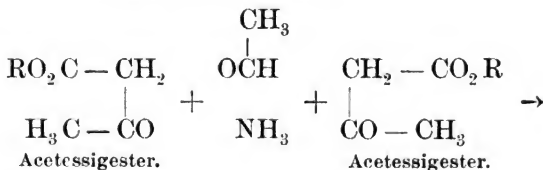
Im Laufe der Zeit sind eine ganze Reihe von Synthesen des Pyridins und seiner Homologen ausgearbeitet worden. Wir werden uns im folgenden mit den wichtigsten beschäftigen.

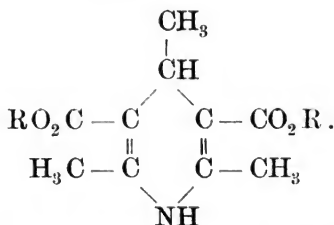
Für die Aufstellung einer Strukturformel am wichtigsten sind die beiden Synthesen des hexahydrierten Pyridins, des sog. Piperidins, aus Pentamethylendiamin und aus ϵ -Chloramylamin. Das Piperidin läßt sich durch Erhitzen mit Schwefelsäure zu Pyridin oxydieren:



Diese beiden Synthesen sind bestimmend für die oben ausgesprochene Formulierung des Pyridins.

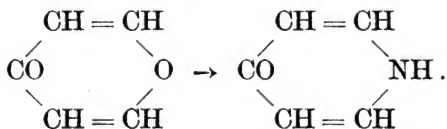
Von den übrigen Bildungsweisen von Pyridin ist zuerst die Pyridinsynthese von Hantzsch zu nennen. Sie besteht in der Kondensation von β -Diketoverbindungen mit Aldehyden und Ammoniak. So entsteht aus Acetessigester, Aldehyd und Ammoniak ein Trimethyldihydropyridindikarbonsäureester, der sog. Dihydrokollidindikarbonsäureester:



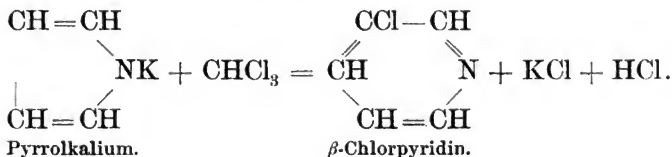


Dihydrokollidindikarbonsäureester.

Oxypyridine entstehen aus den Pyronderivaten beim Erhitzen mit Ammoniak; es wird hierbei der an der Ringbildung beteiligte Sauerstoff durch die NH-Gruppe ersetzt (s. S. 75).



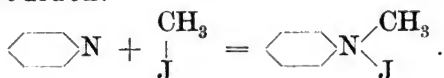
Ferner ist noch eine merkwürdige Bildung von β -Chlor- und β -Brompyridin aus Pyrrolkalium oder Pyrrol und Natriumäthylat beim Erhitzen mit Chloroform oder Bromoform zu erwähnen. Es ist dies ein Beispiel für den Übergang eines fünfgliedrigen Ring-systemes in ein sechsgliedriges:



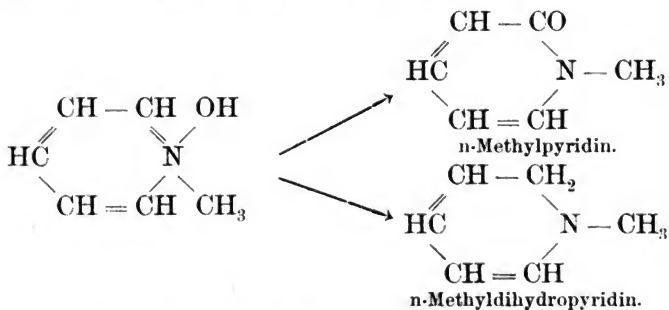
Die Pyridine sind farblose Flüssigkeiten von eigen tümlichem Geruche; die niedrigen Glieder, z. B. das Pyridin selbst, mischen sich mit Wasser, welche Eigen-

schaft aber bei den höheren Gliedern rasch abnimmt. Besonders interessant ist dabei, daß die Mischbarkeit meistens in der Kälte größer ist als in der Wärme.

Die Pyridine fungieren als tertiäre Basen; sie vereinigen sich daher mit Jodalkylen zu Alkylpyridiniumjodiden:



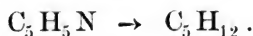
Die entsprechenden Hydroxylverbindungen sind jedoch nicht beständig, sie lagern sich in n-Alkyloxy-pyridine neben Dihydro-n-Alkylpyridinen um:



In der gleichen Weise vermögen sie auch Chlor-essigester zu addieren. Mit Säuren bilden sie unter Addition Salze, z. B. Pyridinchlorhydrat, $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHCl}$. Diese geben mit Salzen wie Platinchlorid wohlcharakterisierte Doppelsalze, auch mit HgCl_2 oder mit AuCl_3 vereinigen sich die Pyridine zu Doppelsalzen.

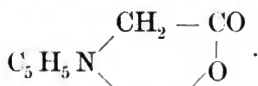
Gegen Oxydationsmittel sind sie sehr beständig, durch Kaliumpermanganat werden die alkylierten Pyridine wie die alkylierten Benzole zu Karbonsäuren oxydiert.

Von Reduktionsmitteln werden sie verhältnismäßig leicht angegriffen, so führt Natrium und Alkohol das Pyridin in Hexahydropyridin oder Piperidin über. Mit Jodwasserstoff wird das Pyridin zu Pentan reduziert:

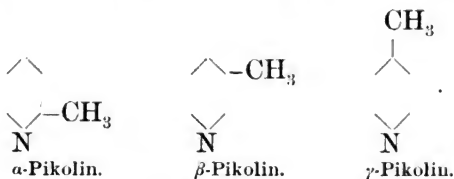


Gegen Halogene, Salpetersäure und Schwefelsäure sind die Pyridine viel widerstandsfähiger als die Benzole.

Das Pyridin wird aus dem Knochenöl erhalten, es besitzt den S.-P. 114,8° und ist eine farblose Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Es entsteht bei der Destillation aller Pyridinkarbonsäuren mit Kalk. Mit Salzsäure entsteht ein zerfließliches Salzsäuresalz, mit Platinchlorid entsteht ein schwer lösliches Chloroplatinat, mit Chloressigester ein sog. Pyridinbetain:



Methylpyridine, auch Pikoline genannt: Es existieren drei Isomere, das α -, β - und γ -Pikolin:



Sie befinden sich alle drei im Knochenöl.

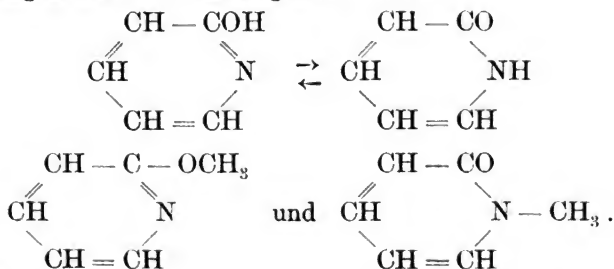
Die Dimethylpyridine werden Lutidine, die Trimethylpyridine werden Kollidine genannt. Auch solche Homologe sind bekannt, welche eine ungesättigte Seitenkette enthalten, z. B. Vinylpyridin $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{CH}=\text{CH}_2$ oder Allylpyridin $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$.

Halogenpyridine: Es ist oben schon angedeutet worden, daß im Kern halogenisierte Pyridine nur schwierig durch die direkte Einwirkung der Halogene erhalten werden; wird z. B. Pikolin mit Brom behandelt, so substituiert das Brom die Seitenkette. Durch Erhitzen mit PCl_5 oder SbCl_5 lassen sich aber die Halogenpyridine immerhin herstellen. Die β -Halogenpyridine können nach der oben angegebenen Methode aus Pyrrol erhalten werden.

Nitropyridine: Die Nitrierung der Pyridine ist außerordentlich schwierig, sie kann aber durch die Anwesenheit einer OH -, NH_2 usw. -Gruppe im Pyridinkern erleichtert werden. Die Nitropyridine lassen sich dann zu Aminopyridinen reduzieren.

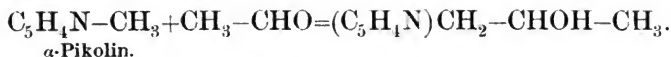
Oxypyridine: Diese Pyridinderivate werden durch Abspaltung von CO_2 leicht aus den Oxypyridinkarbonsäuren erhalten.

Für die α - und γ -Monooxypyridine kommen zwei verschiedene Strukturformeln in Betracht. Wenn auch für die Oxyverbindungen bis jetzt noch keine Isomerie nachweisbar ist, so existieren die Alkylverbindungen in den beiden möglichen isomeren Formen; wir haben eben auch hier wieder, wie schon öfters bei den Wasserstoffverbindungen Tautomerie, bei den Alkylverbindungen Isomerie im folgenden Sinne:



Die Nomenklatur bezeichnet die Oxypyridine durch die Silbe -on z. B. Pyridon, Lutidon. Es sind auch Polyoxyverbindungen bekannt.

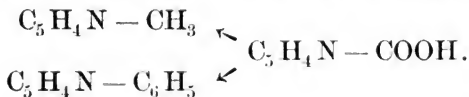
Pyridylalkohole und -Ketone: Pyridylalkohole lassen sich aus den α -methylierten Pyridinen durch Aldolkondensation mit Aldehyden beim Erhitzen mit Wasser erhalten:



Ferner entstehen sie aus den in der Seitenkette bromierten Pyridinen beim Behandeln mit Kalihydrat usw.

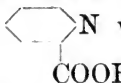
Pyridylketone werden erhalten durch Destillation der Kaliumsalze von Pyridinkarbonsäuren mit denen von Fettsäuren oder aromatischen Karbonsäuren, so entsteht das α -Pyridylmethylketon, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{CO}-\text{CH}_3$, beim Erhitzen von α -pyridinkarbonsaurem Calcium mit essigsaurem Calcium.

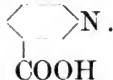
Pyridinkarbonsäuren: Die Pyridinkarbonsäuren entstehen bei der Oxydation der homologen Pyridine mit Kaliumpermanganat, wobei es einerlei ist, ob die Seitenkette eine Alkyl- oder eine Arylgruppe ist:



Ferner wird in den kondensierten Pyridinderivaten, wie im Chinolin usw., oder in den Alkaloiden durch energische Oxydationsmittel stets der Benzolring zu einer bzw. zwei COOH-Gruppen oxydiert. Die Pyridinkarbonsäuren sind also wichtige Abbauprodukte der Alkaloide. Die Karboxylgruppen lassen sich zum Teil schon durch Erhitzen mit Salzsäure oder durch Erhitzen mit Kalk abspalten. Durch Reduktion mit

Natrium und Alkohol werden sie in Hydropyridine übergeführt, mit Natriumamalgam in wäßrig alkalischer Lösung reduziert werden eine ganze Reihe dieser Karbonsäuren in Laktonsäuren der Fettreihe übergeführt.

α -Pyridinkarbonsäure  N wird auch Pi-

kolinsäure genannt, ihr β -Isomeres ist die sog. Nikotinsäure  N.

Von den Dikarbonsäuren kommen die Chinolin- und Cinchomeronsäure in Betracht; erstere ist eine α - β -Dikarbonsäure, da sie durch Oxydation von Chinolin (s. S. 90) entsteht, die letztere eine β - γ -Dikarbonsäure, da sie aus Isochinolin durch Oxydation entsteht:



Chinolinsäure.



Cinchomeronsäure.

Auch Tri- und Tetrakarbonsäuren sind bekannt.

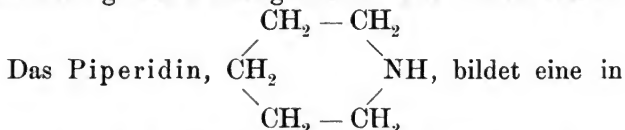
Ferner leiten sich von den Karbonsäuren noch Oxysäuren ab; dieselben erhält man aus den entsprechenden Pyronkarbonsäuren durch Erhitzen mit Ammoniak.

In geringer Anzahl sind noch einige pyridylsubstituierte Fettsäuren bekannt, wie z. B. die als Spaltungsprodukt des Alkaloids Pilokarpin bekannte β -Pyridyl- α -Milchsäure $C_5H_4N - C - CH_3$.



Doch beanspruchen dieselben kein allgemeines Interesse.

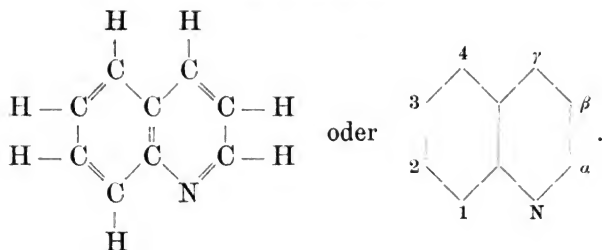
Hydrierte Pyridine: Bei der Reduktion der Pyridine mit Natrium und Alkohol oder auch mit Zink und Salzsäure, oder auf elektrolytischem Wege entstehen direkt die hexahydrierten Pyridine, die sog. Piperidine. Die di- und tetrahydrierten Derivate können nur durch spezielle Synthesen erhalten werden, auf welche genauer einzugehen zu weit führen würde.



Wasser und Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit von pfefferartigem Geruch. Wir haben zwei Piperidinsynthesen bei der allgemeinen Besprechung der Bildungsweisen des Pyridins schon kennen gelernt (siehe S. 82). Das Piperidin läßt sich mit Hilfe einer Anzahl von Reaktionen aufspalten, d. h. in aliphatische Verbindungen überführen. So entsteht beim Erhitzen desselben mit Jodwasserstoff auf 300^0 n-Pentan und Ammoniak, bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd entsteht δ -Aminovaleraldehyd und n-Glutarimid. Von den Homologen des Piperidins wird das bekannteste, das Koniin, bei den Alkaloiden ausführlich behandelt; zum weiteren Studium dieser Verbindungen muß auf die in der Literaturübersicht aufgeführten größeren Lehrbücher verwiesen werden.

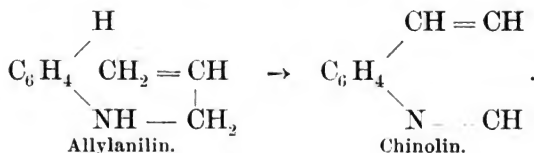
Chinolingruppe.

Das durch Kondensation eines Pyridin- und eines Benzolrings entstandene Ringsystem wird dem Chinolin zugrunde gelegt:

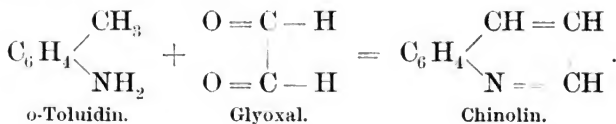


Das Chinolin und seine Derivate finden sich zugleich mit den Pyridinen im Knochenöl und können daraus durch fraktionierte Destillation erhalten werden.

Synthetisch bildet sich das Chinolin, wenn man die Dämpfe von Allylanilin über Ätzkalk leitet:

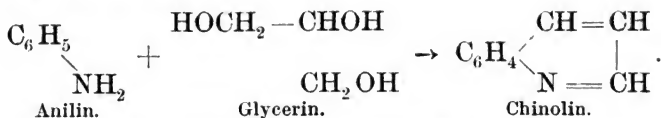


Ferner entsteht das Chinolin durch Erhitzen von o-Toluidin mit Glyoxal:

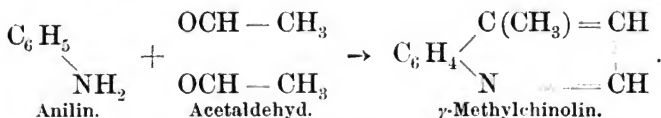


Sehr einfach und glatt gelangt man zum Chinolin und seinen im Benzolkern substituierten Derivaten durch die sog. Skraupsche Chinolinsynthese. Sie erfolgt in der Weise, daß man ein aromatisches primäres Amin mit Glycerin und Schwefelsäure unter Zusatz von Nitrobenzol oder Arsensäure als Oxydationsmittel

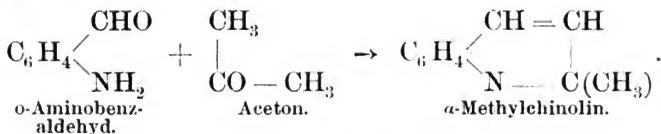
erhitzt. So entsteht bei Anwendung von Anilin das Chinolin selbst:



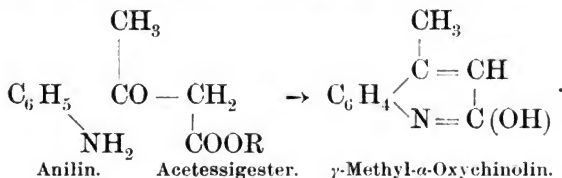
Erweitert kann diese Synthese werden, wenn man statt Glycerin einen Aldehyd verwendet, da man auf diese Weise auch im Pyridinkern alkylierte oder arylierte Chinoline erhält:



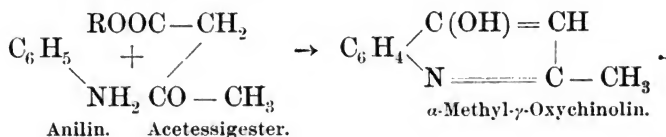
Derivate der letzteren Art lassen sich auch erhalten durch Kondensation von o-Aminobenzaldehyd mit Ketonen, z. B. mit Aceton:



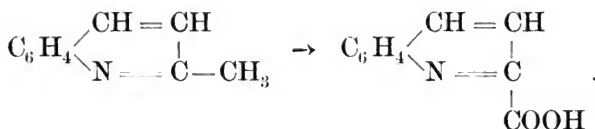
Zu Oxychinolinen führt die Einwirkung von Anilin auf β -Ketosäuren oder β -Dikarbonsäuren. Acetessigester und Anilin werden bei 110° durch konzentrierte Säuren zu γ -Methyl- α -Oxychinolin kondensiert:



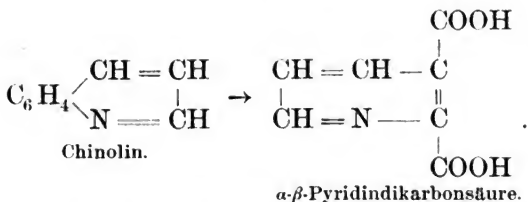
Findet die Einwirkung des Anilins auf Acetessigester bei gewöhnlicher Temperatur statt, so entsteht bei der Kondensation ein α -Methyl- γ -Oxychinolin:



Die Chinoline sind Flüssigkeiten, in Wasser schwer, in Alkohol und Äther leicht löslich; sie besitzen einen durchdringenden, unangenehmen Geruch. Sie reagieren als tertiäre Basen und addieren deshalb leicht Säuren unter Salzbildung; mit gewissen Schwermetallsalzen geben sie Doppelsalze, z. B. mit Quecksilberchlorid, mit Platinchlorid usw. Auch Jodalkyle addieren sie unter Bildung sog. Chinoliniumverbindungen. Durch Reduktionsmittel wird der Pyridinring des Chinolins reduziert. Durch Oxydationsmittel wird Chinolin wenig angegriffen; so greift Salpetersäure und Chromsäure das Chinolin kaum an, bei den alkylierten Chinolinen wird die Seitenkette zu einer COOH-Gruppe oxydiert, es entstehen Chinolinkarbonsäuren:



Permanganat zerstört, sowohl beim Chinolin als auch bei den Homologen, den Benzolkern; es entstehen Pyridinkarbonsäuren:



Hierbei besteht allerdings bei den α -Alkylchinolinen eine Ausnahme, da bei diesen der Pyridinring aufgespalten wird, es entstehen Säurederivate der o-Aminobenzoessäure.

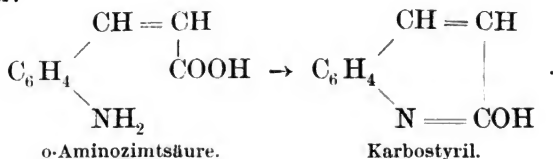
Das Chinolin ist eine farblose Flüssigkeit, S.-P. 289°, welche sich im Knochenöl vorfindet; es entsteht vielfach bei dem Abbau der Alkaloide. Von seinen Homologen ist das wichtigste das α -Methylchinolin, auch Chinaldin genannt; es findet sich im Steinkohlenteer und ist eine Flüssigkeit von S.-P. 247°. Interessant ist es vor allem deshalb, weil seine CH_3 -Gruppe sehr reaktionsfähig ist. Es bildet mit Aldehyden, sowohl aliphatischen wie aromatischen, leicht Kondensationsprodukte, z. B. mit Formaldehyd

ein α -Oxyäthylchinolin $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}=\text{CH} \\ \diagdown \text{N}=\text{C}-\text{CHOH}-\text{CH}_3 \end{array}$,
welches durch Wasserabspaltung ein Vinylchinolin liefert $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}=\text{CH} \\ \diagdown \text{N}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$.

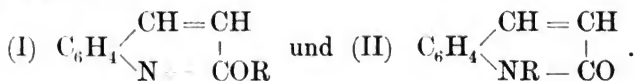
Bei den Halogen-, Sulfo- und Nitroderivaten des Chinolins sind diejenigen Derivate, welche diese drei Substituenten im Benzolkerne enthalten, durch die allgemeinen Reaktionen leicht zugänglich, im Gegensatz zu denjenigen, welche diese Substituenten im Pyridinringe enthalten.

Besonders hervorzuheben ist das interessante Verhalten der α - und γ -Halogenchinoline; dieselben tauschen ihr Halogen sehr leicht gegen OH, NHR usw. unter dem Einflusse von Wasser, Anilin usw. aus.

Von den Oxychinolinen ist das α -Oxychinolin oder Karbostyryl das wichtigste. Wir sind demselben früher (Bd. III, S. 118) aus Anlaß der Besprechung der Zimtsäure schon begegnet, da es als das Laktim oder Laktam der *o*-Aminozimtsäure aufgefaßt werden kann:



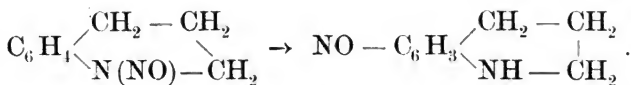
Vom Karbostyryl leiten sich nun zwei verschiedene Alkylverbindungen ab, welche den beiden Formeln entsprechen:



Man nennt (I) kurzweg Karbostyryläther und (II) Pseudokarbostyryläther; es existiert eben hier wieder ein ähnlicher Tautomeriefall, wie wir ihn schon öfters gefunden haben. Von den Chinolinkarbonsäuren ist die sog. Chinaldinsäure, die α -Chinolinkarbonsäure, und die Cinchoninsäure, die γ -Chinolinkarbonsäure, zu nennen.

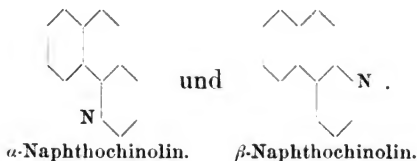
Hydrochinoline. Durch den Eintritt von Wasserstoff in den Pyridinring wird der chemische Charakter des Chinolins wesentlich geändert. Die Tetrahydrochinoline verhalten sich wie sekundäre gemischte aro-

matische Amine. Besonders interessant ist das Verhalten der aus ihnen durch Einwirkung von salpetriger Säure leicht erhältlichen Nitrosamine; diese letzteren lagern sich nämlich äußerst leicht in im Benzolkern nitrosierte Verbindungen um:



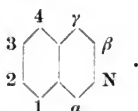
Kondensierte Chinoline. Das Chinolin wird durch ein kondensiertes Ringsystem von Benzol- und Pyridinring ausgedrückt; es kann sich nun statt des Benzolrings auch ein anderes Ringsystem, wie das Naphthalin, Anthracen, Phenanthren usw., an der Kondensation beteiligen, man erhält auf diese Weise sog. Naphthochinoline, Anthrachinoline und Phenanthrochinoline.

Diese Verbindungen sind natürlich alle mit Hilfe der Skraupschen Chinolinsynthese leicht zugänglich; man verwendet eben statt Anilin Naphthylamin, Aminoanthracen usw.; es ist sogar möglich, durch Anwendung von Aminoquinolin ein sog. Chinochinolin, also eine Verbindung aus einem Benzolring und zwei miteinander kondensierten Pyridinringen, herzustellen. Die Zahl der möglichen Isomeren ist groß; man erhält ja z. B. schon zwei verschiedene isomere Naphthochinoline, je nachdem man α - oder β -Naphthylamin zur Reaktion verwendet:



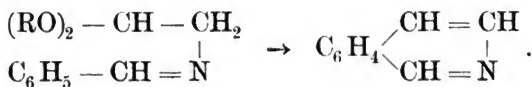
Isochinolingroupe.

Die Kondensation eines Benzolrings und eines Pyridinrings kann außer in der im Chinolin festgelegten Weise noch so erfolgen, daß sich der Stickstoff nicht in Nachbarstellung zum Benzolringe befindet. Es läßt sich diese Kombination folgendermaßen strukturechemisch veranschaulichen:



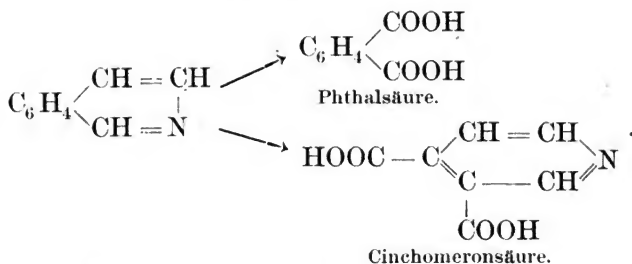
Man nennt die Verbindung, welcher man diese Formel beilegt, Isochinolin.

Isochinoline entstehen beim Erwärmen von Benzolderivaten der Konstitution $C_6H_5 - C - N - C - CO$ oder $C_6H_5 - C - C - N - CO$; so entsteht das Isochinolin selbst beim Erwärmen von Benzylidenaminoacetal mit Schwefelsäure:

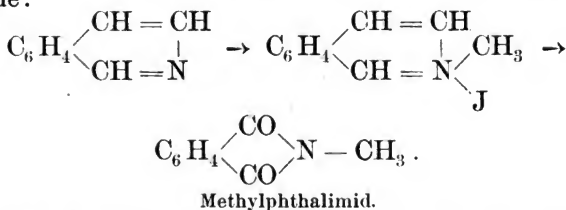


Ferner läßt sich in den sog. Isokumarinen der Ringsauerstoff durch Einwirkung von wäßrigem Ammoniak leicht gegen die NH-Gruppe austauschen unter Bildung von Isochinolonen, welche durch Behandlung mit PCl_5 und HJ Isochinoline liefern.

In ihrem chemischen Verhalten zeigen die Isochinoline große Ähnlichkeit mit den Chinolinen. Bei der Oxydation läßt sich sowohl der Benzolring als auch der Pyridinring aufspalten; im ersten Falle entsteht Phthalsäure, im letzteren Falle Cinchomeronsäure (β - γ -Pyridindikarbonsäure):



Mit Halogenalkylen erfolgt Addition; werden diese Produkte oxydiert, so entstehen alkylierte Phthalsäureimide:



Das Isochinolin gewinnt man aus dem Rohchinolin des Steinkohlenteers, es ist dem Chinolin außerordentlich ähnlich, Schm.-P. 23°, S.-P. 240,5°.

Im Anschluß hieran seien zwei Verbindungen kurz erwähnt, welche entstanden sind durch Kondensation von zwei Benzolringen mit einem beziehungsweise mit zwei Pyridinringen. Die Verbindung, welcher die erstere Kombination zugrunde liegt, nennt man Phenanthridin, die der zweiten Naphthinolin entsprechend den Formeln:



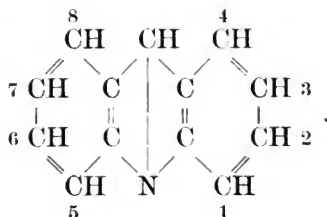
Phenanthridin.



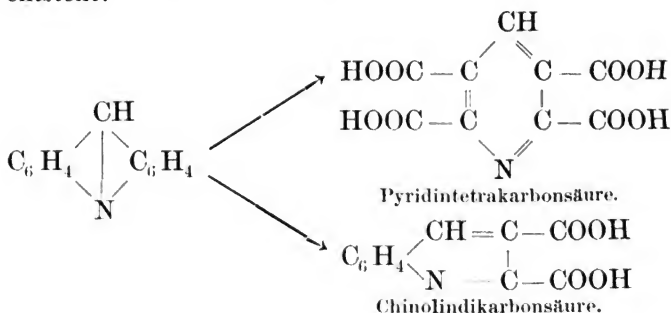
Naphthinolin.

Akridingruppe.

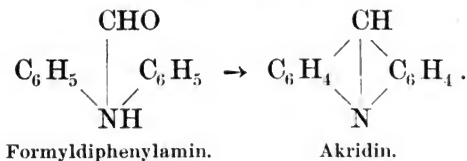
Unter Akridin versteht man ein Anthracen, in welchem eine der mittleren CH-Gruppen durch Stickstoff ersetzt ist:



Der Grund zu dieser Formulierung liegt in der Hauptsache darin, daß bei der Oxydation eine Chinolindikarbonsäure und eine Pyridintetrakarbonsäure entsteht:

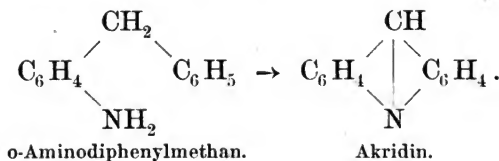


Die Akridine, zu denen einige wichtige Farbstoffe gehören, entstehen beim Erhitzen von Diphenylamin mit Karbonsäuren oder von Acidylldiphenylaminen mit Chlorzink; so liefert das Formyldiphenylamin das Akridin selbst:



Diese Bildung von Akridin berechtigt zur Formulierung des Akridins mit Parabindung zwischen CH und N.

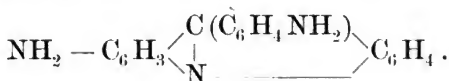
Ferner entstehen verschiedene Akridinderivate aus den o-Aminoderivaten des Di- und Triphenylmethans:



Die Akridine sind schwächere Basen als die Pyridine und Chinoline. Mit Jodalkylen entstehen Alkylakridiniumjodide, Reduktionsmittel führen sie in Hydroakridine über.

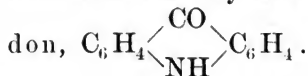
Das Akridin selbst ist ein kristallinischer Körper, dessen Lösungen blau fluoreszieren; es sublimiert unzersetzt und schmilzt bei 110°.

Zu den Aminoverbindungen des Akridins gehört der Farbstoff Phosphin oder Chrysanilin; er ist ein Aminophenylaminoakridin der Formel:



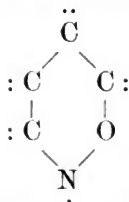
Von dem Dihydroakridin, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \\ | \\ \text{NH} \end{array} \diagdown \text{C}_6\text{H}_4,$

leitet sich ein Oxydationsprodukt ab, das sog. Akri-

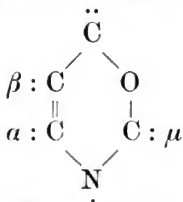


Oxazine.

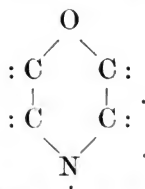
Unter diesem Namen faßt man diejenigen Verbindungen zusammen, welche neben Stickstoff noch Sauerstoff als Ringglied enthalten. Es sind hierbei drei Möglichkeiten vorhanden, welche man als Orthooxazin, als Metaoxazin und als Paraoxazin bezeichnet, je nach der Stellung, welche Stickstoff und Sauerstoff zueinander im Ringsystem einnehmen:



Orthooxazinring.

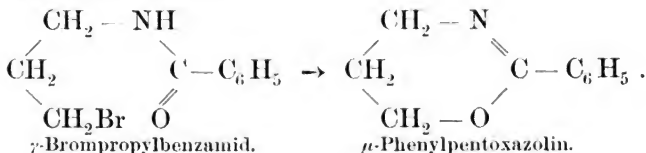


Metaoxazinring.

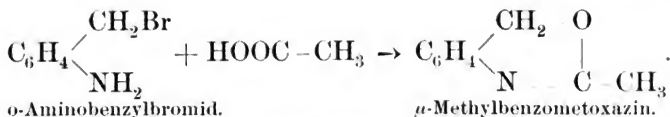


Paraoxazinring.

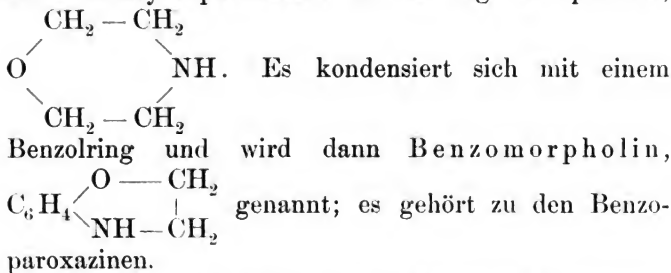
Verbindungen, welchen der Orthooxazinring zugrunde liegt, sind nur wenige bekannt; solche mit einem Metaoxazinring sind die sog. Pentoxazoline und Benzometoxazine. Die ersteren entstehen durch Bromwasserstoffabspaltung aus den γ -Bromalkylamiden, z. B.:

 γ -Brompropylbenzamid. μ -Phenylpentoxazolin.

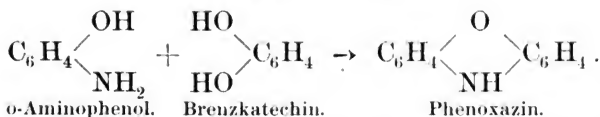
Die letzteren bilden sich bei der Einwirkung von Säureanhydriden auf o-Aminobenzylhalogenide, z. B.:



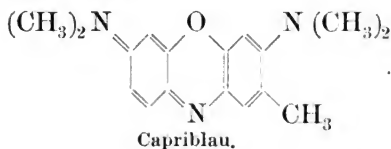
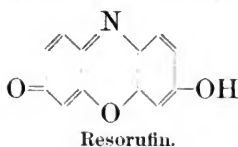
Bekannter und wichtiger sind die Paraoxazine. Ein Tetrahydroparaoxazin ist das sog. Morpholin,



Zur Gruppe der Dibenzoparoxazinen gehören einige wichtige Farbstoffe. Die Grundsubstanz ist das Phenoxazin, welches durch Erhitzen von o-Aminophenol mit Brenzkatechin entsteht:

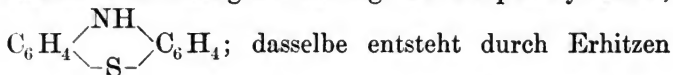


Die Farbstoffe der Phenoxazinreihe sind nun entweder hydroxylierte oder amidierte Phenoxazine. In der Strukturformel werden sie als Chinone bzw. Chinonimide ausgedrückt, z. B. das Oxyphenoxazon oder Resorufin und das Capriblau:

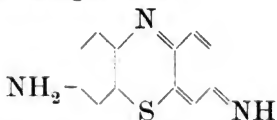


Thiazine.

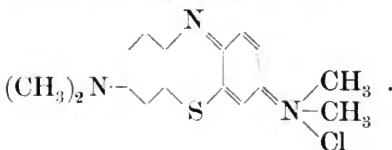
Ersetzt man in den Oxazinen den Sauerstoff durch Schwefel, so gelangt man zu den Thiazinen. Von diesen sind Orthoderivate überhaupt nicht bekannt, von den Metaderivaten sind einige bekannt, die wichtigsten dagegen gehören zur Parareihe, und zwar vor allem die Dibenzoparathiazine. Die einfachste Verbindung ist das sog. Thiodiphenylamin,



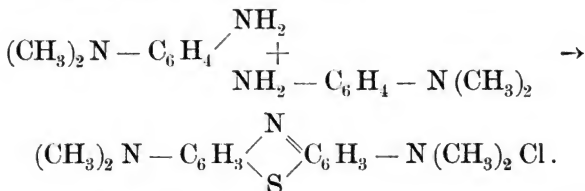
von o-Aminothiophenol mit Brenzkatechin in analoger Weise wie das Phenoxazin beim Erhitzen von o-Aminophenol mit Brenzkatechin, oder durch Erhitzen von Diphenylamin mit Schwefel auf 250°. Von Thiodiphenylamin leiten sich einige wichtigere Farbstoffe ab; denselben wird, wie denen des Phenoxazins, sog. Chinontypus zugeschrieben. So wird das Lauthsche Violett, ein Diaminothiodyphenylamin, durch folgende Formel ausgedrückt:



Der wichtigste Farbstoff dieser Gruppe ist das Methylenblau; es ist das salzsaure Salz des tetramethylierten Lauthschen Violetts, also ein Tetramethyldiaminothiodyphenylamin:



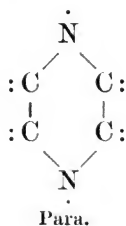
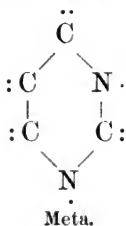
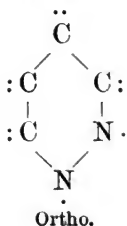
Es entsteht durch Oxydation von zwei Molekülen Dimethylparaphenylendiamin in schwefelwasserstoffhaltiger Lösung (s. Bd. III, S. 57).



Statt zwei Moleküle Dimethyl-p-Phenylendiamin kann man auch nur ein Molekül desselben und ein Molekül Dimethylanilin nehmen und oxydiert dann mit Thiosulfat.

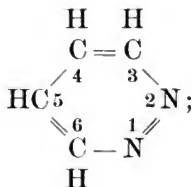
Diazine.

Allen seither beschriebenen stickstoffhaltigen sechsgliedrigen heterocyklischen Verbindungen war ein Ringsystem zugrunde gelegt, an dessen Bildung ein Stickstoffatom beteiligt ist. Wir wenden uns nun denjenigen Ringsystemen zu, an deren Bildung zwei Stickstoffatome teilnehmen. Derartige Verbindungen nennt man Diazine. Man unterscheidet bei ihnen je nach der Stellung der beiden Stickstoffe zueinander zwischen Ortho-, Meta- und Paradiazinen:

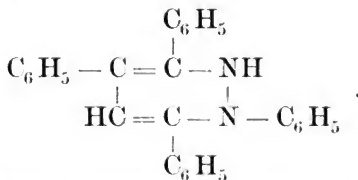
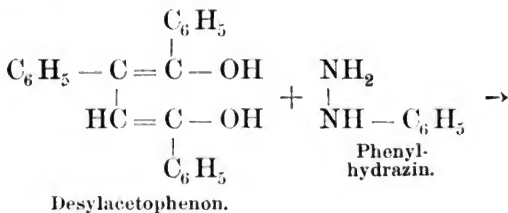


A. Orthodiazine.

Das einfachste Orthodiazin ist das sog. Pyridazin

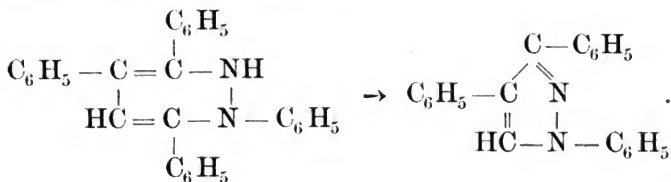


es ist ein pyridinähnliches Öl von S.-P. 208°, welches mit Schwermetallsalzen wie Goldchlorid und Quecksilberchlorid leicht lösliche Salze bildet. Es leiten sich von ihm hydrierte Pyridazine ab; die Dihydropyridazine entstehen aus den 1,4-Diketonen mit Hydrazinen, wobei erstere wieder nach der Enolform reagieren, z. B.:

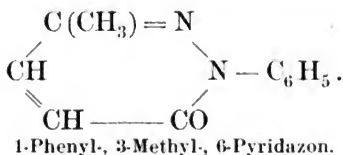


1-3-4-6-Tetraphenyl-, 1-2-Dihydropyridazin.

Diese Verbindung ist vor allem deshalb interessant, weil sie bei der trockenen Destillation in eine fünfgliedrige heterocyklische Verbindung, in ein 1-3-4-Triphenylpyrazol übergeht:

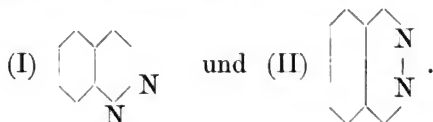


Von den Dihydropyrazinen leiten sich auch Oxyverbindungen ab, sog. Ketodihydropyridazine, Pyridazone genannt; sie sind die analogen Verbindungen der Pyrazolone, z. B.:



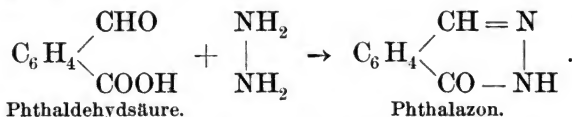
In ähnlicher Weise leiten sich auch Tetrahydro- und Hexahydroverbindungen vom Pyridazin ab.

Bei der Kondensation des Pyridazinrings mit einem Benzolring existieren zwei Möglichkeiten, welche sich durch folgende Formulierung ergeben:

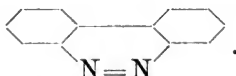


Verbindungen vom ersteren Typus nennt man Cinnoline, solche vom zweiten Typus Phthalazine.

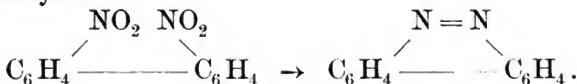
Von den Phthalazinen ist das Phthalazon zu erwähnen; es ist ein Ketodihydrophthalazin und läßt sich durch Einwirkung von Hydrazin auf Phthalaldehydsäure erhalten:



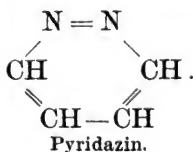
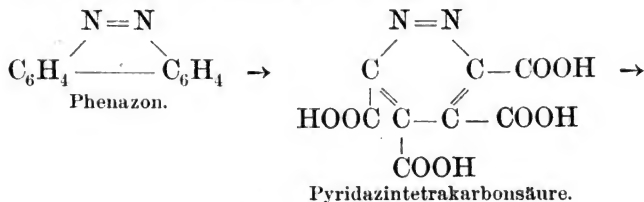
Ein Dibenzooorthodiazin haben wir in dem sog. Phenazon



Dasselbe entsteht bei der Reduktion des o-Dinitrodiphenyls:

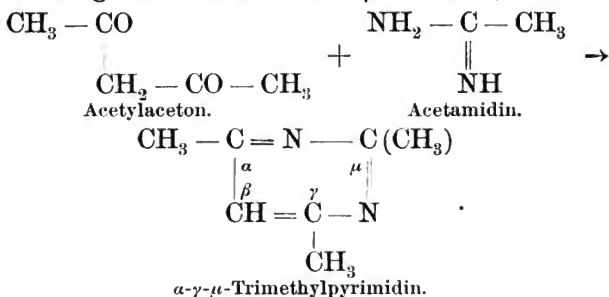


Bei der Oxydation liefert das Phenazon die Pyridazintetrakarbonsäure, welche unter CO_2 -Abspaltung beim Erhitzen in Pyridazin übergeht:

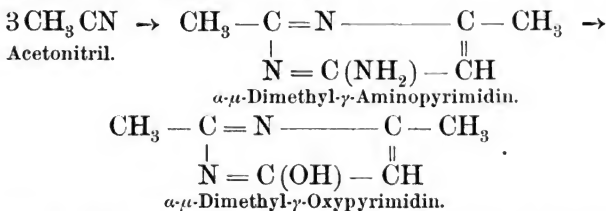


B. Metadiazine.

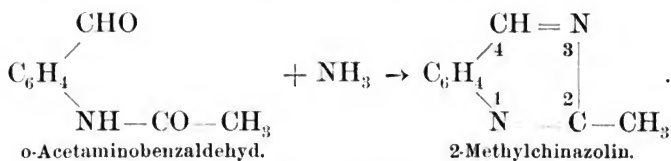
Die Metadiazine werden auch Pyrimidine oder Miazine genannt; sie lassen sich erhalten durch Einwirkung von Amidinen auf β -Diketone, z. B.:



Verwendet man zu dieser Reaktion statt β -Diketonen β -Ketosäureester, so erhält man Oxypyrimidine. Letztere entstehen auch durch Polymerisation der Nitrile beim Erhitzen mit Natrium auf 150° , wobei zuerst Aminopyrimidine, sog. Cyanalkine entstehen, welche sich durch salpetrige Säure in Oxypyrimidine überführen lassen:

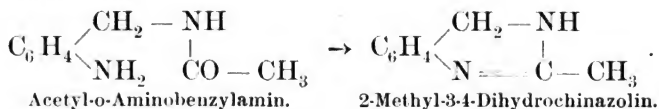


Von den Benzopyrimidinen, den sog. Chinazolin, ist die einfachste Verbindung nicht bekannt. Derivate derselben entstehen durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf o-Aminobenzaldehyd oder auf o-Aminobenzoketone, z. B.:



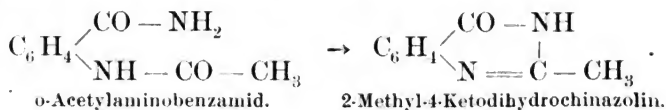
Die Chinazoline sind tertiäre Basen und addieren Jodalkyl, mit Natrium und Alkohol liefern sie Dihydrochinazoline.

Die Dihydrochinazoline entstehen aus den Säurederivaten des o-Aminobenzylamins durch H_2O -Abspaltung:



Diese Dihydrochinazoline sind ziemlich starke Basen, welche beständige Salze bilden.

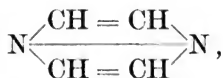
Verwendet man zu obiger Reaktion die Säurederivate des o-Aminobenzamids, so erhält man in gleicher Weise ein Ketodihydrochinazolin:



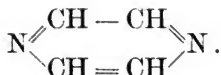
Weiterhin sind auch Tetrahydrochinazoline bekannt und von diesen sich ableitende Derivate; es seien dieselben aber hier nur erwähnt.

C. Paradiazine.

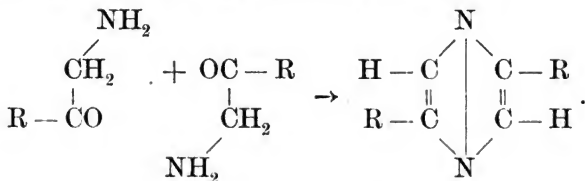
Die Paradiazine, welche auch Pyrazine oder Piazine genannt werden, pflegt man für gewöhnlich mit einer sog. Parabindung zu formulieren:



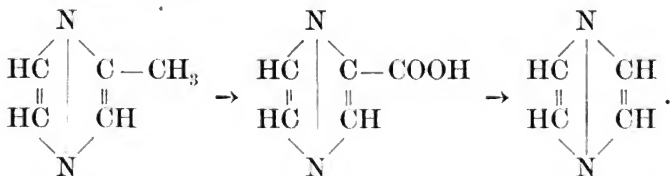
obwohl die nachstehende Synthese derselben eher für die andere Möglichkeit der Formelbildung spricht:



Sie entstehen aus den α -Aminoaldehyden und α -Aminoketonen durch Kondensation zweier Moleküle unter Wasser- und Wasserstoffaustritt:

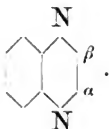


Die Pyrazine sind schwache Basen, welche mit Säuren leicht dissoziierende Salze bilden; mit Metallsalzen liefern sie Doppelsalze wie die Pyridine. Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol werden die Pyrazine in die Hexahydropyrazine, auch Piperazine genannt, übergeführt. Alkylierte Pyrazine liefern bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Pyrazinkarbonsäuren, letztere spalten dann leicht CO_2 ab und gehen in Pyrazine über:

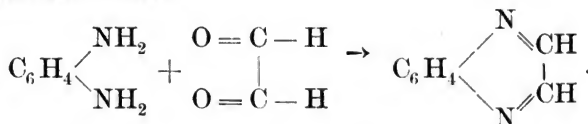


Die Stammsubstanz dieser Verbindungen, das Pyrazin selbst, $\text{N} \begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH} \\ \text{CH} = \text{CH} \end{array} \text{N}$, ist eine heliotropartig riechende, schon bei gewöhnlicher Temperatur sublimierende Substanz von Schm.-P. 55° .

Die Benzopyrazine kommen unter dem Namen Chinoxaline vor:



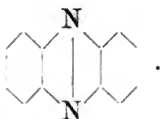
Wir haben die Chinoxaline schon früher als die Einwirkungsprodukte von *o*-Diaminen auf α -Dialdehyde und α -Diketone kennen gelernt (Bd. III, S. 55); so entsteht aus *o*-Phenylendiamin und Glyoxal das Chinoxalin selbst:



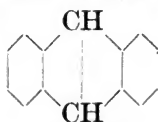
Diese Reaktion ist sehr allgemein, da man statt der Diketone auch Ketosäuren verwenden kann, so daß man auf diese Weise zu hydroxylierten Chinoxalinen gelangt.

Die Chinoxaline sind schwache Basen, gegen Oxydationsmittel sind sie sehr beständig, bei der Reduktion liefern sie Hydrochinoxaline. Wichtiger sind die Derivate des Dibenzopyrazins, das sog. Phenazin, da zu ihnen einige sehr wichtige Farbstoffe gehören.

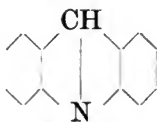
Das Phenazin wird durch folgende Strukturformel ausgedrückt:



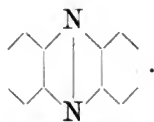
Man kann es also als ein Anthracen auffassen, in dem die zwei die Brücke bildenden Methingruppen durch Stickstoff ersetzt sind, im Gegensatz zum Akridin, bei welchem der Ersatz von nur einer Methingruppe stattgefunden hat:



Anthracen.

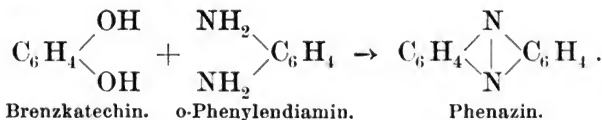


Akridin.

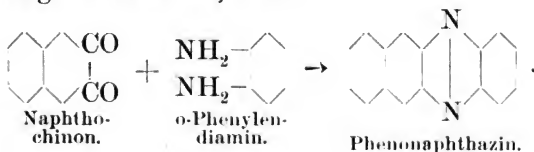


Phenazin.

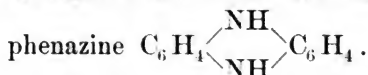
Die Phenazine entstehen durch Kondensation von o-Dioxybenzolen mit o-Diaminen unter Austritt von Wasser und Wasserstoff:



Bei der Kondensation von o-Diaminen mit o-Chinonen, wie wir sie z. B. beim Naphthalin in dem α -Naphthochinon oder beim Phenanthren im Phenanthrenchinon besitzen, entstehen Phenazine, bei welchen der Benzolring durch einen Naphthalin- oder Phenanthrenring vertreten ist, z. B.:



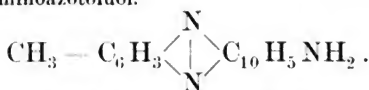
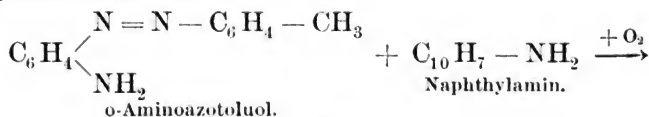
Die Phenazine sind schwache Basen, welche mit Säuren in Wasser dissoziierende Salze bilden; mit Jodalkylen erfolgt Addition unter Bildung von Phenazoniumjodiden. Die Phenazine sind meist gelbgefärbte, unzersetzt destillierende Verbindungen. Durch Reduktion liefern sie unbeständige farblose Dihydro-



Werden in den Phenazinen Wasserstoffatome durch die NH_2 - oder OH -Gruppe ersetzt, so erhält man Farbstoffe.

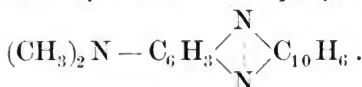
Aminophenazine, auch Eurhodine genannt.

Diese Verbindungen entstehen durch Einwirkung von aromatischen Monaminen auf o-Aminoazoverbindungen unter gleichzeitiger Oxydation in etwas komplizierter Reaktion:



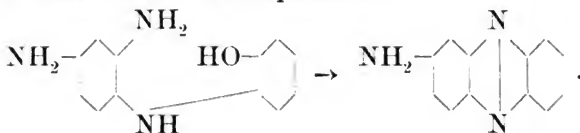
Methylaminonaphthophenazin.

Ferner entstehen sie durch Einwirkung von p-Nitrosodimethylanilin auf Naphthylmonamine mit unbesetzter Parastellung:



Dimethylaminonaphthophenazin.

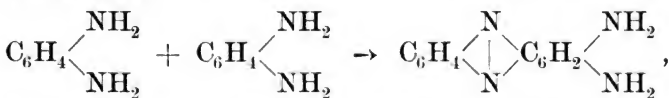
Auch bei der Oxydation von o-Oxydiaminodiphenylamin entsteht ein Aminophenazin:



Die Eurhodine sind schwache, gelbroth gefärbte Basen; mit Säuren bilden sie Salze, welche in Wasser hydrolysiert werden. Diese Hydrolyse ist sehr interessant, weil sie successiv vor sich geht. Die Eurhodine treten als zweisäurige Basen auf, deren Salze grün gefärbt sind. Tritt nun die Hydrolyse nicht vollständig ein, so daß noch eine basische Gruppe sich an der Salzbildung beteiligt, so findet ein Farbumschlag in Rot statt, da diese Verbindungen letztere Farbe zeigen. Geht jedoch die Hydrolyse noch weiter, so entsteht die freie Base, und diese zeigt gelbe Farbe.

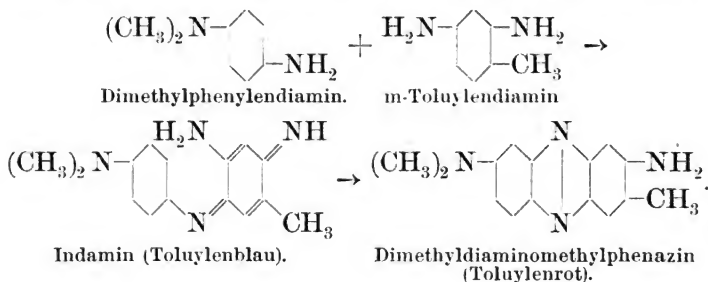
Diaminophenazine. Bei dieser Gruppe unterscheidet man zwischen symmetrischen und unsymmetrischen Verbindungen, je nachdem die zwei NH_2 -Gruppen sich auf die zwei Benzolringe verteilen, oder beide an denselben Benzolring gebunden sind.

A) Unsymmetrische Diaminophenazine entstehen durch Oxydation von o-Phenylendiaminen mit Eisenchlorid:



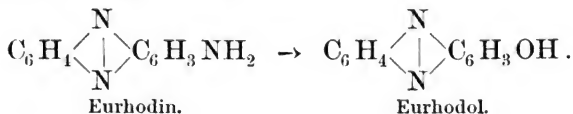
wobei allerdings zu merken ist, daß die Parastellung zu den beiden NH_2 -Gruppen frei sein muß, da sonst entweder keine Kondensation eintritt, oder NH_3 abgespalten wird.

B) Symmetrische Diaminophenazine lassen sich erhalten durch Oxydation eines Gemisches von einem p-Diamin mit einem m-Diamin, hierbei bildet sich intermediär ein sog. Indamin (s. Bd. III, S. 87).

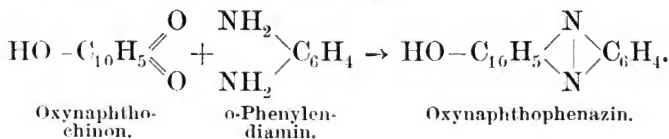


Die symmetrischen Diaminophenazine finden als ausgesprochene Farbstoffe Verwendung, sie werden von Alkalien zersetzt, mit Säuren bilden sie Salze, welche aber unbeständig sind.

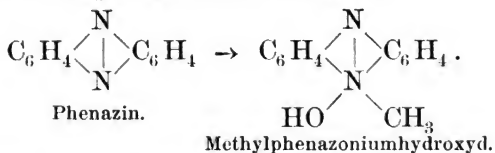
Oxyphenazine oder Eurhodole entstehen bei der Einwirkung von konzentrierter Salzsäure bei 180° aus den Eurhodinen, indem die NH_2 -Gruppe durch die OH-Gruppe ersetzt wird:



Ferner entstehen sie durch Kondensation von Oxy-o-Chinonen mit o-Phenylendiamin:

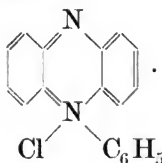


Phenazoniumverbindungen. Diese Gruppe, zu welcher die wichtigen Farbstoffe der Safranine und Induline gehören, beansprucht ein allgemeineres Interesse. Demselben liegt das Alkyl- oder Arylphenazoniumjodid resp. -hydroxyd zugrunde:



Diesen Phenazoniumverbindungen ist eine äußerst interessante Reaktion eigen. Behandelt man dieselben mit Ammoniak oder mit Alkalien, so entstehen Amino- bzw. Oxyphenazoniumverbindungen; erstere sind die sog. Aposafranine und Rosinduline, letztere die Aposafranone und Rosindone. Bei dieser Reaktion tritt die Amino- bzw. Hydroxylgruppe in m-Stellung zum Azoniumstickstoff. Diese Reaktionsfähigkeit gegen Ammoniak und Alkalien erklärt Kehrman mit sog. orthochinoiden Doppelbindungen. Er begründet diese Ansicht mit der Tatsache, daß mehrkernige Chinone in analoger Weise reagieren; so gibt z. B. das Naphthochinon mit Anilin ein Phenylaminonaphthochinon.

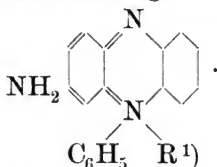
Man drückt also das Phenylphenazoniumchlorid durch folgende Formel aus:



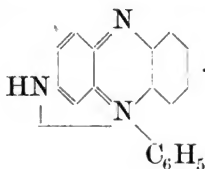
Nun kann man aber bei substituierten Phenazoniumverbindungen im Zweifel sein, in welchem der

Kondensation von Oxynaphthochinon mit Phenyl-o-Phenylendiamin.

Das einfachste Aposafranin, kurz Aposafranin genannt, wird also als Salz folgendermaßen formuliert:

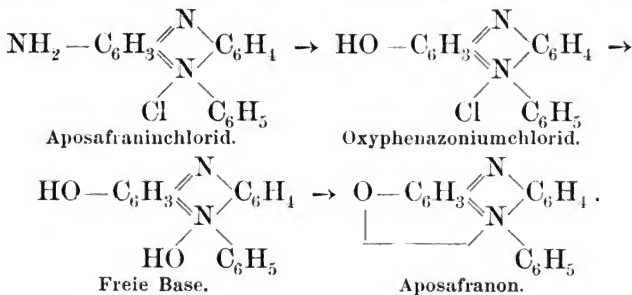


Durch Alkalien wird die freie Base gebildet, welche Wasser abspaltet und in das sog. wasserfreie Aposafranin übergeht:



2. Aposafranone.

Diese Verbindungen sind die den Aposafraninen und Rosindulinen entsprechenden OH-Verbindungen:

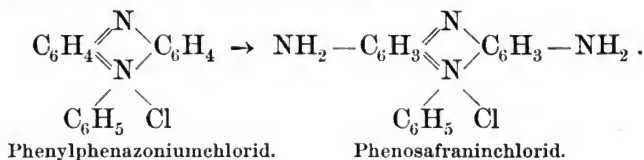


¹) R = Säurerest.

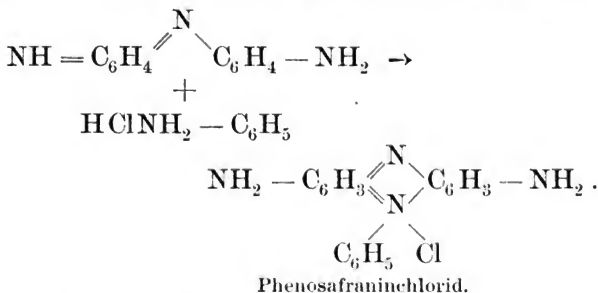
Ihre Bildungsweise aus den Phenazinen durch Behandeln mit Alkalien ist oben schon erwähnt worden.

3. Safranine.

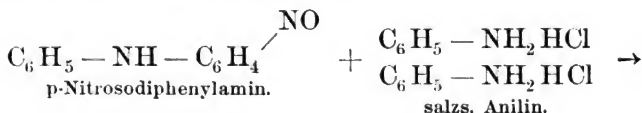
Die Safranine sind die Azoniumverbindungen der symmetrischen Diaminophenazine:

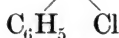
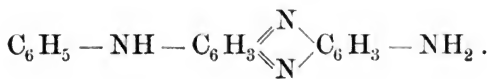


Sie werden hergestellt durch Oxydation eines Indamins mit einem primären aromatischen Monamin:

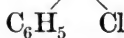
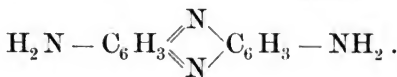
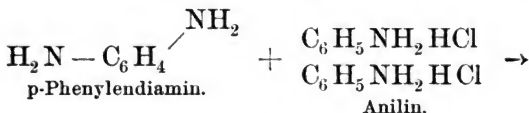


Ferner können sie erhalten werden durch Oxydation von p-Nitrosoaminen mit zwei Molekülen salzsaurem Monamin oder durch Oxydation primärer Amine mit p-Phenylendiamin, z. B.:



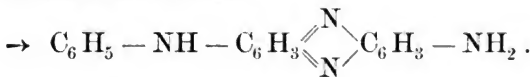
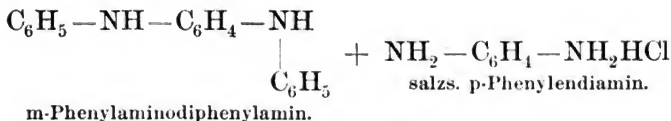


Phenylphenosafranin.



Phenosafraninchlorid.

Weiterhin entstehen dieselben durch Oxydation eines Gemenges von m-Phenylaminodiphenylamin mit p-Diaminen:



Phenylphenosafranin.

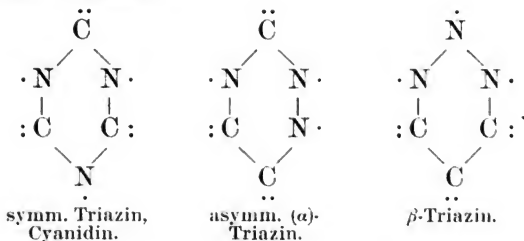
Die Safranine sind starke Basen; bei den Salzen tritt der Farbumschlag in ähnlicher Weise ein, wie wir es bei den Eurhodinen gesehen haben. Die mehrsäurigen Salze, welche unbeständig sind, sind grün; mit Wasser geht die grüne Farbe erst in Blau und

dann in Rot über, da die einsäurigen Salze rot gefärbt sind und auch beständig sind. Die alkoholischen Lösungen der Safranine fluoreszieren gelbrot. Durch Kochen mit Alkalien werden die Aminogruppen durch OH-Gruppen ersetzt; es entstehen die sog. Safranole, Dioxyazoniumverbindungen.

Von den Safraninen sind eine ganze Anzahl wichtige Farbstoffe, wie z. B. das Tolusafranin, das Indazin usw.; für ein eingehenderes Studium muß wiederum auf das spezielle Bändchen über organische Farbstoffe verwiesen werden.

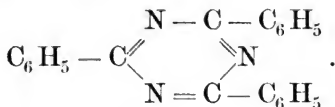
Triazine.

Bei den Triazinen, welche ein Ringsystem, gebildet aus drei Stickstoff- und drei Kohlenstoffatomen, repräsentieren, existieren in der Anordnung der einzelnen Ringglieder drei Möglichkeiten; von allen drei sind Derivate bekannt:

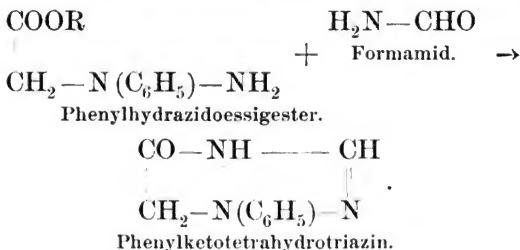


A) Symmetrische Triazine, Cyanidine. Das einfachste symmetrische Triazin ist der Tricyanwasserstoff; derselbe ist aber noch nicht isoliert worden. Es leiten sich von ihm eine ganze Reihe von Verbindungen ab, welche wir schon kennen gelernt haben, wie Cyanurchlorid, Cyanursäure, Melamin; auch eine Karbonsäure, die Tricyankarbonsäure,

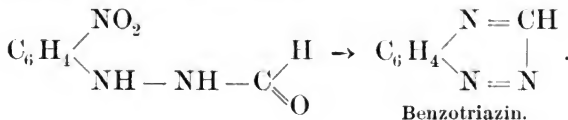
(CN)₃(COOH)₃, ist bekannt. Die Alkyl- oder Aryl-derivate des Cyanidins erhält man durch Einwirkung von Nitrilen auf Säurechloride bei Gegenwart von Aluminiumchlorid; so entsteht aus Benzonitril und Benzoylchlorid ein Triphenylcyanidin:



B) Von den asymmetrischen Triazinen existieren nur wenige Vertreter; einige Phenylketotetrahydrotriazine sind bekannt. Dieselben entstehen beim Erhitzen des Phenylhydrazidoessigesters mit Formamid bzw. substituierten Formamiden, z. B.:

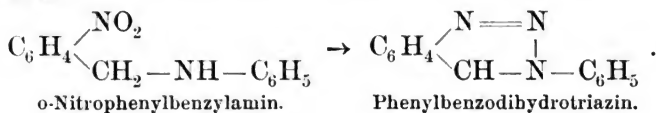


Auch Benzotriazine sind bekannt, dieselben entstehen durch Reduktion von symmetrischen o-Nitrophenylacidyldiazinen, z. B.:



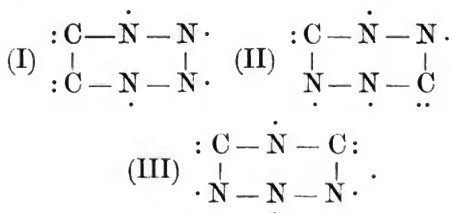
C) Von den β -Triazinen sind nur die Benzodihydrotriazine zu erwähnen, sie entstehen bei der

Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Aminobenzylamine:

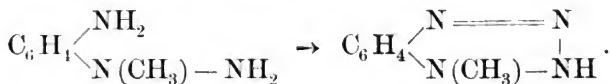


Tetrazine.

Bei einem Ringsystem von vier Stickstoff- und zwei Kohlenstoffatomen, welches wir mit dem Namen „Tetrazinring“ bezeichnen, sind in der Anordnung drei Gruppierungen möglich:

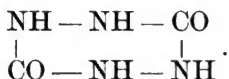


Von diesen drei Gruppierungen existieren nur von (I) und (II) Vertreter. Verbindungen von Typus (I) werden Osotetrazine genannt; sie werden erhalten durch Oxydation der Osazone. Ferner lassen sich Benzotetrazine isolieren. So entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Aminophenylmethylhydrazin ein Methylbenzodihydrotetrazin:



Der Typus (II) repräsentiert die symmetrischen Tetrazine; es leiten sich von demselben einige ary-

lierte Derivate ab, welche sich durch eine intensive rote Farbe auszeichnen. Ferner existieren von denselben hydrierte Derivate und Ketoverbindungen dieser letzteren; so kann der beim Erhitzen von Hydrazinkarbonsäureester mit Hydrazin erhältliche Diharnstoff als ein p-Diketo-hexahydrotetrazin angesehen werden:



Diese Verbindung wird auch Urazin genannt.

Alkaloide.

Unter dem Namen „Alkaloide“ versteht man eine Anzahl stickstoffhaltiger Verbindungen, welche sich in der Pflanzenwelt vorfinden. Da sie wegen ihrer pharmakologischen Wirkungen hauptsächlich geschätzte Arzneimittel sind, so waren sie von jeher der Gegenstand eingehender chemischer Untersuchungen. Trotzdem ist nur bei wenigen die Synthese gelungen.

Man hat aber durch den sog. „Abbau“ die meisten derselben als Derivate des Pyridins, Chinolins und Isochinolins resp. deren Hydroverbindungen erkannt.

Sie sind in den Pflanzen zum Teil an weit verbreitete Pflanzensäuren gebunden, wie an Äpfelsäure, Zitronensäure, Gerbsäure usw.; zum Teile sind aber bestimmte Alkaloide nur an bestimmte Säuren gebunden, wie das Chinin an Chinasäure, die Opiumalkaloide an Mekonsäure usw.

Man findet unter den Alkaloiden sowohl sauerstoffhaltige wie sauerstofffreie; die letzteren sind dadurch charakterisiert, daß sie flüssig und flüchtig sind.

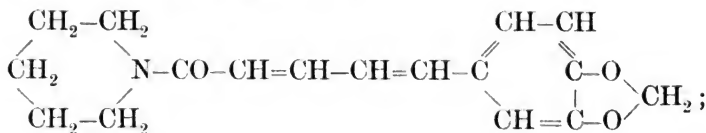
Aus den Lösungen werden die Alkaloide durch Gerbsäure, Phosphormolybdänsäure, Platinchlorid und viele Doppelsalze, wie $(\text{HgJ}_2 \cdot \text{KJ})$ usw., gefällt. Die meisten Alkaloide sind optisch aktiv und zwar linksdrehend; rechtsdrehend sind Koniin, Narkotin und Pilokarpin, optisch inaktiv ist das Piperin.

Bei der eingehenderen Besprechung werden wir die Alkaloide einteilen:

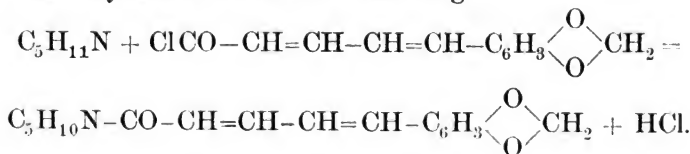
- I. in solche der Pyridingruppe,
- II. " " " Chinolingrouppe,
- III. " " " Isochinolingrouppe,
- IV. " " " Tropicgruppe.

A) Pyridingruppe.

In den verschiedenen Pfefferarten findet sich ein Alkaloid, das Piperin genannt wird; es zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in Piperidin und Piperinsäure und läßt sich andererseits durch Einwirkung von Piperinsäurechlorid auf Piperidin synthetisch herstellen. Es wird also durch folgende Formulierung ausgedrückt:

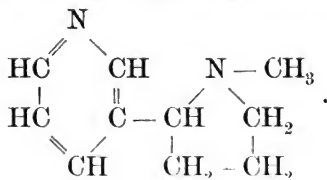


seine Synthese durch die Gleichung:

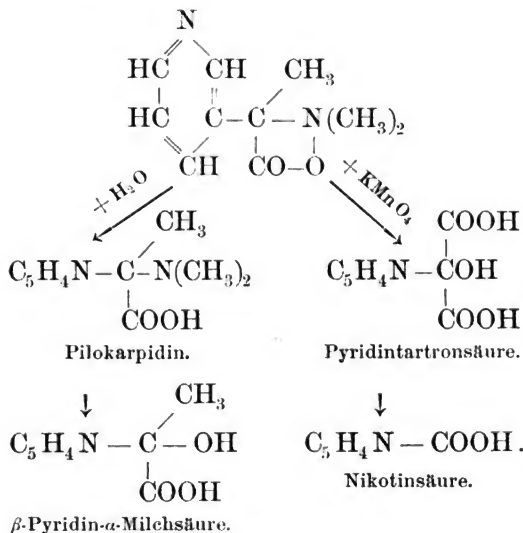


Das Koniin ist das Alkaloid des Schierlings. Seine Synthese ist eine vollständige, da man es von den Elementen aus aufbauen kann. Man geht von dem Glycerin aus und führt dieses in Allylbromid über, letzteres gibt mit HBr Trimethylenbromid, dann Trimethylencyanid, dann Pentamethyldiamin, und aus diesem erhält man das Piperidin; Piperidin läßt sich zu Pyridin oxydieren, das mit Jodmethyl ein Pyridiniumjodid liefert, welches sich, auf 300° erhitzt, in α -Pikolinjodhydrat umlagert. Das α -Pikolin kondensiert sich mit Paraldehyd zu α -Allylpyridin, und dieses liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol α -n-Propylpiperidin oder Koniin. Das Koniin ist eine farblose, giftige Flüssigkeit von betäubendem Geruche, an der Luft färbt es sich leicht braun.

Die Blätter der Tabakspflanze, *Nicotiana tabacum*, enthalten das Nikotin, und zwar in einer Menge von 0,6—0,8 %. Das Nikotin ist flüssig und sauerstofffrei, es riecht äußerst unangenehm und schmeckt brennend. Bei der Oxydation mit Chromsäure oder Permanganat entsteht die β -Pyridinkarbonsäure, auch Nikotinsäure genannt, wodurch seine Zugehörigkeit zur Pyridingruppe erwiesen ist. Trotzdem ist man aber nicht imstande, eine einwandfreie Strukturformel für dasselbe aufzustellen. Man bezeichnet es für gewöhnlich als ein Pyridin, dessen β -Wasserstoff durch einen Tetrahydro-n-Methylpyrrolrest ersetzt ist:



Das in den Blättern von *Pilocarpus pennatifolius*, den sog. Jaborandiblättern, sich vorfindende Alkaloid ist das Pilocarpin. Kocht man dasselbe mit Wasser, oder behandelt man es mit Säuren, so bildet es nebeneinander Pilocarpidin, β -Pyridin- α -Milchsäure und Trimethylamin. Diese Reaktion begründet die Annahme, daß im Pilocarpin sich ein sog. Betainring vorfindet. Oxydiert man Pilocarpinnitrat mit KMnO_4 , so entsteht β -Pyridintartronsäure und zuletzt Nikotinsäure. Man bezeichnet deshalb das Pilocarpin durch folgende Formel:



Eine gewisse Bestätigung erfährt diese Annahme durch die Bildung des Pilocarpins beim Erhitzen von β -Pyridin- α -Brompropionsäure mit Trimethylamin.

Ähnliche Betainformeln werden auch dem weniger wichtigen Trigonellin und Arekaidin zugeschrieben.

B) Chinolingruppe.

Zu dieser Gruppe zählt man die verschiedenen außerordentlich wichtigen Alkaloide, welche sich in der Rinde der besonders in Batavia und Peru vorkommenden *Cinchona*-arten vorfinden, das Chinin, Cinchonin, Konchinin und Cinchonidin.

Das Chinin, welches schon seit Beginn des letzten Jahrhunderts bekannt ist, ist eines unserer geschätztesten Heilmittel; es wird hauptsächlich gegen intermittierende Fieber verwendet. Es ist eine zweisäurige Base; das Sulfat und das Hydrochlorid finden hauptsächlich in der Medizin Verwendung. Über das Chinin ist schon viel gearbeitet worden, ohne daß dessen praktische synthetische Darstellung bis jetzt gelungen wäre. Durch starke Oxydation mit KMnO_4 entsteht aus dem Chinin nacheinander Cinchoninsäure, Chininsäure und vor allem eine α - β - γ -Pyridintrikarbonsäure.

Das Cinchonin ist der Begleiter des Chinins, es wirkt in geringerem Grade fiebertreibend wie das Chinin; aus Alkohol kristallisiert es in weißen Prismen von Schm.-P. 255° . Amylalkoholisches Kali verwandelt es beim Erhitzen in Cinchonidin, welches höchst wahrscheinlich eine stereoisomere Form des Cinchonins ist.

Außer diesen sog. Chinaalkaloiden gehören in diese Gruppe die beiden in den Brechnüssen sich vorfindenden Alkaloide, das Strychnin und das Brucin.

Das Strychnin, Schm.-P. 284° , schmeckt äußerst bitter, reagiert alkalisch und ist linksdrehend. Seine

empirische Zusammensetzung ist $C_{21}H_{22}N_2O_2$; eine Strukturformel läßt sich nicht aufstellen, doch ist anzunehmen, daß das eine Stickstoffatom einem hydrierten Chinolin- oder Indolring angehört.

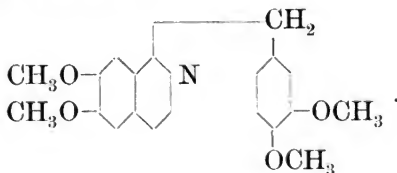
Das Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4H_2O$, wirkt ähnlich wie Strychnin. In konzentrierter Salpetersäure löst es sich mit roter Farbe, und wird deshalb zum Nachweis von Salpetersäure z. B. im Trinkwasser verwendet.

C) Isochinolingruppe.

Zur Isochinolingruppe rechnet man die sog. Opiumbasen. Das Opium ist der eingetrocknete Milchsaft der unreifen Samenkapseln des Mohns. In demselben sind eine ganze Reihe von Alkaloiden enthalten, wie Morphin, Kodein, Thebain, Narkotin, Narcein, Papaverin. Sie sind alle an Mekonsäure (Seite 78) gebunden.

Die Konstitution des Morphins, Kodeins und Thebains ist nicht aufgeklärt, es gewinnt aber den Anschein, als ob diese drei gar keine Isochinolinderivate seien. Dagegen ist vollständig aufgeklärt diejenige des Papaverins, Narkotins und Narceins.

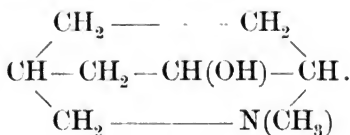
Das Papaverin wird als ein Tetramethoxybenzylisochinolin betrachtet:



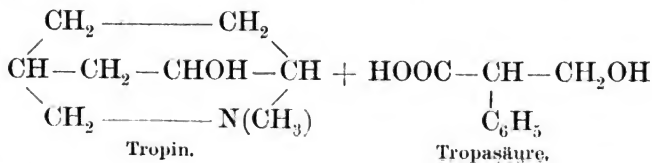
Maßgebend für diese Strukturformel ist sein Verhalten gegen schmelzendes KOH, es wird dabei ge-

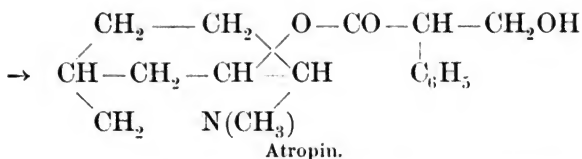
D) Tropingruppe.

In einigen Solanaceen findet sich ein optisch inaktives Alkaloid, das sog. Atropin, eine Verbindung, welche in kleinen Dosen ins Auge gebracht, eine bedeutende Pupillenerweiterung verursacht und deshalb in der Augenheilkunde Verwendung findet. Beim Erhitzen mit Salzsäure oder Barytwasser wird das Atropin in sog. Tropin und in Tropasäure oder α -Phenylhydrakrylsäure $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{COOH}$ gespalten. Der weitere Abbau des Tropins, bei dem teils Pyridinderivate entstehen, teils stickstofffreie Spaltungsprodukte sich bilden, wie Suberon oder p-Methylendihydrobenzoesäure, hat dazu geführt, das Tropin als ein n-Methylpiperidin zu betrachten, dessen α - und β_1 -Kohlenstoff durch die Gruppe $-\text{CHOH}-\text{CH}_2-$ verbunden sind:



Weiterhin ist es auch gelungen, beim Eindampfen von Tropin mit Tropasäure das Atropin zu erhalten, man faßt es deshalb als eine anhydridartige Verbindung dieser beiden auf und formuliert es folgendermaßen:



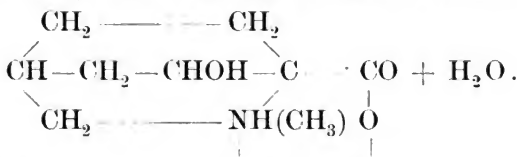


Dem Atropin isomer ist das im Bilsenkraut sich findende Hyoscyamin. Dasselbe geht beim Erhitzen auf seinen Schmelzpunkt und beim Behandeln mit wäßriger oder alkoholischer Natronlauge teilweise in Atropin über.

In gleicher Weise wie sich das Tropin mit α -Phenylhydrakrylsäure zu Atropin vereinigt, vermag es sich auch mit anderen Säuren zu kondensieren, man nennt diese esterartigen Verbindungen Tropeine, z. B. entsteht aus Tropin und Mandelsäure das Homatropin.

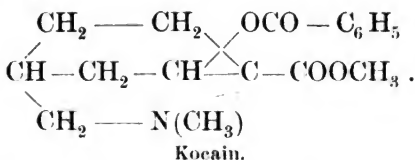
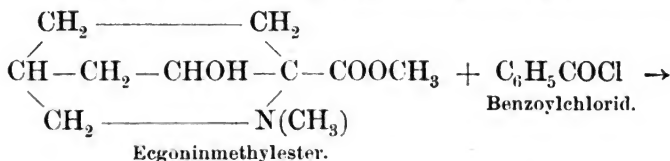
In den Blättern von Erythroxylon Coca findet sich das sog. Kocain, ein Alkaloid, welches wegen seiner vorzüglich lokal anästhesierenden Wirkung in der Medizin sehr geschätzt ist. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es in Benzoylcegonin und Methylalkohol, beim Erwärmen mit Salzsäure in Ecgonin, Benzoessäure und Methylalkohol.

Das Ecgonin wird nun als eine Karbonsäure des Tropins angesehen und folgendermaßen formuliert:



Wie beim Atropin die Bildung aus Tropin und Tropasäure möglich ist, so gelingt auch die Bildung

des Kocains, wenn man Ecgoninmethylester benzoylet oder das Benzoylecgonin mit Methylalkohol esterifiziert:



Das Kocain hat den Schm.-P. 98°, sein salzsaures Salz bildet weiße Prismen.

Außer diesen beiden wichtigen Alkaloiden gehören zu den Tropinderivaten noch einige andere; es sind als solche zu nennen das Pelletierin und das Pseudopelletierin.

Register.

Acetoxykumaron 18.
 Äthylenoxyd 6.
 Akridin 98.
 Akridon 100.
 Alkaloide 123.
 Alkylakridiniumjodide 99.
 Alkylpyridiniumjodide 84.
 Alkylthiazoliumjodide 68.
 Alkylpyridin 85.
 Aminophenazine 112.
 Aminopyridine 86.
 Aminopyrimidine 107.
 Anthrachinoline 95.
 Antipyrin 58.
 Apomorphin 129.
 Aposafuran 115, 116, 117.
 Aposafuranon 115, 117.
 Arekaidin 127.
 Azimidotriazole 70.
 Azole 64.
 Benzo- α - β -Diazolen 70.
 Benzodihydrotriazine 121.
 Benzodimethyldifurandikarbonsäureester 19.
 Benzofuran 17.
 Benzoglyoxalin 64.
 Benzometoxazine 100.
 Benzomorpholin 101.
 Benzopyrazine 110.
 Benzopyrazole 57.
 Benzopyrazolon 61.
 Benzopyrimidine 107.
 Benzo- γ -Pyrone 79.
 Benzotetrazine 122.
 Benzothiophen 22.
 Benzotriazine 121.
 Benzoxazole 66, 67.
 Benzoylkumaron 17.
 Betain 10.
 Brenschleimsäure 15.
 Brucin 127, 128.

Capriblau 100.
 Carboxyprotritisäure 15.
 Chelidonsäure 98.
 Chinaldin 93.
 Chinaldinsäure 94.
 Chinazoline 107.
 Chinin 127.
 Chinochinolin 95.
 Chinolin 89, 93.
 Chinolinkarbonsäure 94.
 Chinoliniumverbindungen 92.
 Chinolinsäure 88.
 Chinoxalin 110.
 Chrysanilin 99.
 Cinchomeronsäure 88.
 Cinchonidin 127.
 Cinchonin 127.
 Cinchoninsäure 94.
 Cinnoline 105.
 Codein 129.
 Conchinin 127.
 Coniin 125.
 Dehydracetsäure 77.
 Diaminophenazine 113.
 Diazine 103.
 Diazoessigester 7, 8.
 Diazomethan 7.
 Dibenzopyrazin 110.
 Dibenzo- γ -Pyrone 79.
 Dihydroakridin 99.
 Dihydrochinazoline 108.
 Dihydrokumaron 17.
 p-Diketohexahydrotriazin 123.
 Diketopyrrolidin 29.
 Dimethylfuran 11.
 Dimethylpyrrolidylammoniumjodid 28.
 Dimethylthetin 10.
 Diphehylenoxyd 20.
 Diphenylsulfid 23.
 Epichlorhydrin 6.
 Eurhodine 112.

Eurhodole 114.
 Euxanthon 80.
 Flavon 79.
 Furan 11.
 Furfurakrolein 13.
 Furfuralkohol 14.
 Furfuran 11.
 Furfurole 12.
 β -Furfurpropionsäure 13.
 Furfurylmethyläther 15.
 Fural 13.
 Furoin 13.
 Glycidalkohol 6.
 Glyoxalin 62.
 Halogenpyridine 86.
 Hexahydropyrazine 109.
 Homatropin 131.
 Hydrastin 129.
 Hydrochinoline 94.
 Hyoseyamin 131.
 Imidobiazole 73.
 Indazol 57.
 Indazolon 61.
 Indican 38.
 Indigoblau 38.
 Indigotin 38, 43.
 Indigoweis 43.
 Indol 29, 31.
 Indolkarbonsäuren 33.
 Indoxyl 34.
 Isadin 37.
 Isatogensäure 40.
 Isindazole 57.
 Isochinoline 96, 97.
 Isochinolone 96.
 Isokumarine 77.
 Isoxazole 65.
 Jodol 26.

Karbostyryl 94.
Karbostyryläther 94.
Ketodihydrochinazoline 108.

Ketopyrrolidin 28.

Kocain 131.

Kollidine 85.

Küpeverfahren 44.

Kumaline 76.

Kumalinsäure 76.

Kumarilsäure 17.

Kumarin 77.

Kumaron 17.

Kyanidin 120.

Lautsches Violett 102.

Lutidine 85.

Mekonsäure 78.

Metadiazin 103, 107.

Metaoxazin 100.

α -Methylchinolin 93.

Methylenblau 102.

Methylenharnstoff 10.

Methylindol 32.

Methylisoxazol 65.

Methylkumarilsäure 18.

n-Methylpiperidin 131.

Methylpyridine 85.

Miazine 107.

Morphin 129.

Morpholin 101.

Naphtholin 97.

Naphthochinoline 95.

Naphthofuran 19.

Narkotin 129.

Nikotin 125.

Nikotinsäure 88.

Nitrophenylmilch-

säurelaktone 9.

Nitropyridine 86.

Orthodiazin 103, 104.

Orthooxazin 100.

Osotetrazine 122.

Osotriazole 72.

Oxazine 100.

Oxazole 65, 66.

Oxindol 35, 36.

Oxoniumsälze 78.

α -Oxyäthylchinoline 93.

Oxychinoline 94.

Oxyphenazine 144.

Oxyphenoxazon 101.

Oxypyridine 86.

Oxypyrimidine 107.

Oxyxanthone 80.

Paradiazin 103, 108.

Paraoxazin 108.

Papaverin 129.

Pelletierin 132.

Pentoxazoline 100.

Phenanthridin 97.

Phenanthrochinoline

95.

Phenazine 110.

Phenazon 106.

Phenazoniumverbindungen 115.

Phenoxazin 101.

Phenyldiazomethan 8.

o-Phenylenformamidin

64.

Phenylhydrakrylsäure

130.

Phenylketotetrahydro-

triazine 124.

Phosphin 99.

Phthalazine 105.

Phthalazone 106.

Piazine 108.

Pikoline 85.

Pikolinsäure 88.

Pilokarpin 126.

Piperazine 109.

Piperidin 89.

Piperin 124.

Pseudokarbostyryl-

äther 94.

Pseudopelletierin 132.

Pyrazidine 108.

Pyrazol 44, 49.

Pyrazolkarbonsäure 50.

Pyrazolidin 57.

Pyrazolidon 57.

Pyrazolin 52.

Pyrazolon 54, 55.

Pyridazone 105.

Pyridin 81, 85.

Pyridinbetain 85.

Pyridinkarbonsäuren

87.

Pyridylalkohole 87.

Pyridylketone 87.

Pyrimidine 107.

Pyron 75.

Pyronone 77.

Pyrotritorsäure 15.

Pyrrol 23.

Pyrrolkalium 25.

Pyrrolidin 28.

Pyrrolidon 28.

Pyrrolin 27.

Rosindone 115.

Rosinduline 115, 116.

Rosorufin 101.

Safranin 118.

Safranole 120.

Skatol 33.

Strychnin 127.

Succinimid 29.

Tetrachlorpyrrol 25.

Tetrahydrochinazoline

109.

Tetradjodpyrrol 25.

Tetrazine 122.

Tetrazole 73.

Thetin 9.

Thiazine 102.

Thiazole 67, 69.

Thiazolidine 67.

Thiazoline 69.

Thiodiphenylamin 102.

Thionaphthen 22.

Thiophenalddehyd 22.

Thiophenkarbonsäuren

22.

Thiophen 21.

Thioxanthen 81.

Thioxanthone 81.

Triazine 120.

Triazole 70, 72.

Triazolone 72.

Tricyanwasserstoff 120.

Trigonellin 127.

Trimethylenoxyd 9.

Triphenylkyanidin 120.

Tripyrrol 25.

Tropein 131.

Tropin 130.

Tropinsäure 130.

Urinsäure 15, 16.

Vinylchinolin 93.

Vinylpyridin 85.

Xanthen 80.

Xanthon 79.

Kleine chemische Bibliothek

aus der **Sammlung Göschen**

Jedes Bändchen gbd. 80 Pfg.

Allgemeine und physikalische Chemie von Dr. Max Rudolphi, Dozent an der Technischen Hochschule in Darmstadt. Mit 22 Figuren. Nr. 71.

Stereochemie von Dr. E. Wedekind, Professor an der Universität Tübingen. Mit 34 Abbild. Nr. 201.

Anorganische Chemie von Dr. Jos. Klein in Waldhof. Nr. 37.

Metalloide (Anorganische Chemie, 1. Teil) von Dr. Oskar Schmidt, dipl. Ingenieur, Assistent an der Kgl. Baugewerkschule in Stuttgart. Nr. 211.

Metalle (Anorganische Chemie, 2. Teil) von Dr. Oskar Schmidt, dipl. Ingenieur, Assistent an der Kgl. Baugewerkschule in Stuttgart. Nr. 212.

Organische Chemie v. Dr. Jos. Klein in Waldhof. Nr. 38.

Chemie der Kohlenstoffverbindungen von Dr. Hugo Bauer, Assistent am chem. Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule Stuttgart. **I. II.:** Aliphatische Verbindungen. 2 Teile. Nr. 191, 192.

— — **III.:** Karbocyklische Verbindungen. Nr. 193.

— — **IV.:** Heterocyklische Verbindungen. Nr. 194.

Maßanalyse von Dr. Otto Röhm in Stuttgart. Nr. 221.

Allgemeine chemische Technologie von Dr. Gustav Rauter in Charlottenburg. Nr. 113.

Anorganische chemische Industrie von Dr. Gustav Rauter in Charlottenburg. **I.** Die Leblancsodaindustrie und ihre Nebenzweige. Mit 12 Tafeln. Nr. 205.

— — **II.:** Salinenwesen, Kalisalze, Düngerindustrie und Verwandtes. Mit 6 Tafeln. Nr. 206.

Fortsetzung auf der nächsten Seite!

Sammlung Götschen Je in elegantem Leinwandband 80 Pf.

G. J. Götschen'sche Verlags-handlung, Leipzig.

Murner, Thomas. Martin Luther, Thomas Murner und das Kirchenlied des 16. Jahrh. Ausgewählt und mit Einleitungen und Anmerkungen versehen von Prof. G. Berlit, Oberl. am Nikolaigymn. zu Leipzig. Nr. 7.

Musik, Geschichte der alten und mittelalterlichen, von Dr. A. Möhler. Mit zahlreichen Abbild. und Musikbeispielen. Nr. 121.

Musikalische Formenlehre (Kompositionenlehre) v. Stephan Krehl. I. II. Mit vielen Notenbeispielen. Nr. 149. 150.

Musikgeschichte des 19. Jahrhunderts von Dr. K. Grunsky in Stuttgart. I. II. Nr. 164. 165.

Musiklehre, Allgemeine, v. Stephan Krehl in Leipzig. Nr. 220.

Mythologie, Deutsche, von Dr. Friedrich Kauffmann, Professor an der Universität Kiel. Nr. 15.

— siehe auch: Götter- u. Helden Sage. —

Nautik. Kurzer Abriss des täglich an Bord von Handelsschiffen angewandten Theils der Schifffahrtskunde. Von Dr. Franz Schulze, Direktor der Navigations-Schule zu Lübeck. Mit 66 Abbildungen. Nr. 84.

Nibelunge, Der, Nöt in Auswahl und Mittelhochdeutsche Grammatik mit kurzem Wörterbuch von Dr. W. Goltz, Professor an der Universität Rostock. Nr. 1.

— siehe auch: Leben, Deutsches, im 12. Jahrhundert.

Nutzpflanzen von Prof. Dr. J. Behrens, Vorst. d. Großh. landwirtschaftlichen Versuchsanstalt Augustenberg. Mit 53 Figuren. Nr. 123.

Pädagogik im Grundriss von Professor Dr. W. Rein, Direktor des Pädagogischen Seminars an der Universität Jena. Nr. 12.

— **Geschichte der,** von Oberlehrer Dr. H. Weimer in Wiesbaden. Nr. 145.

Paläontologie v. Dr. Rud. Hoernes, Prof. an der Universität Graz. Mit 87 Abbildungen. Nr. 95.

Perspektive nebst einem Anhang üb. Schattenkonstruktion und Parallelperspektive von Architekt Hans Freyberger, Sachlehrer an der Kunstgewerbeschule in Magdeburg. Mit 88 Abbildungen. Nr. 57.

Petrographie von Dr. W. Bruhns, Prof. a. d. Universität Straßburg i. E. Mit 15 Abbild. Nr. 173.

Pflanze, Die, ihr Bau und ihr Leben von Oberlehrer Dr. E. Dennert. Mit 96 Abbildungen. Nr. 44.

Pflanzenbiologie von Dr. W. Migula, Prof. a. d. Techn. Hochschule Karlsruhe. Mit 50 Abbild. Nr. 127.

Pflanzen-Morphologie, -Anatomie und -Physiologie von Dr. W. Migula, Professor an der Techn. Hochschule Karlsruhe. Mit 50 Abbildungen. Nr. 141.

Pflanzenreich, Das. Einteilung des gesamten Pflanzenreichs mit den wichtigsten und bekanntesten Arten von Dr. F. Reinecke in Breslau und Dr. W. Migula, Professor an der Techn. Hochschule Karlsruhe. Mit 50 Figuren. Nr. 122.

Pflanzenwelt, Die, der Gewässer von Dr. W. Migula, Prof. an der Techn. Hochschule Karlsruhe. Mit 50 Abbildungen. Nr. 158.

Philosophie, Einführung in die, Psychologie und Logik zur Einführung in die Philosophie von Dr. Th. Esenhans. Mit 13 Fig. Nr. 14.

Photographie. Von Prof. F. Kehler Sachlehrer an der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien Mit 4 Tafeln und 52 Abbild. Nr. 94

Physik, Theoretische, I. Teil: Mechanik und Akustik. Von Dr. Gustav Jäger, Professor an der Universität Wien. Mit 19 Abbild. Nr. 76.

— II. Teil: Licht und Wärme. Von Dr. Gustav Jäger, Professor an der Universität Wien. Mit 47 Abbild. Nr. 77.

— III. Teil: Elektrizität und Magnetismus. Von Dr. Gustav Jäger Prof. an der Universität Wien. Mit 33 Abbild. Nr. 78.

Sammlung Götschen Je in elegantem Leinwandband 80 Pf.

G. J. Götschen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

Plastik, Die, des Abendlandes von Dr. Hans Stegmann, Konservator am German. Nationalmuseum zu Nürnberg. Mit 23 Tafeln. Nr. 116.

Poetik, Deutsche, von Dr. K. Borinski, Dozent an der Universität München. Nr. 40.

Posamentiererei. Textil-Industrie II: Weberei, Wirterei, Posamentiererei, Spitzen- und Gardinenfabrikation und Stützfabrikation von Professor Max Gürtler, Direktor der Königl. Techn. Zentralstelle für Textil-Ind. zu Berlin. Mit 27 Fig. Nr. 185.

Psychologie und Logik zur Einführ. in die Philosophie, von Dr. Th. Elsenhans. Mit 13 Fig. Nr. 14.

Psychophysik. Grundriss der, von Dr. G. S. Lipps in Leipzig. Mit 3 Figuren. Nr. 98.

Rechnen, Kaufmännisches, von Richard Just, Oberlehrer an der Öffentlichen Handelslehranstalt der Dresdener Kaufmannschaft. I. II. III. Nr. 139. 140. 187.

Rechtslehre. Allgemeine, von Dr. Th. Sternberg in Charlottenburg. I: Die Methode. Nr. 169.

— II: Das System. Nr. 170.

Rechtslehre, Deutsche, v. Hans Probst, Gymnasiallehrer in München. Mit einer Tafel. Nr. 61.

Religionsgeschichte, Indische, von Professor Dr. Edmund Hardy in Bonn. Nr. 83.

— siehe auch Buddha.

Religionswissenschaft, Abriss der vergleichenden, von Prof. Dr. Th. Achells in Bremen. Nr. 208.

Russisch-Deutsches Gesprächsbuch von Dr. Erich Berner, Professor an der Universität Prag. Nr. 68.

Russisches Lesebuch mit Glossar von Dr. Erich Berner, Professor an der Universität Prag. Nr. 67.

— siehe auch: Grammatik.

Sachs, Hans, u. Johann Fischart, nebst einem Anhang: Brant und Hutten. Ausgewählt und erläutert von Prof. Dr. Julius Sahr. Nr. 24.

Schmaroher u. Schmarobertum in der Tierwelt. Erste Einführung in die tierische Schmarobertunde v. Dr. Franz v. Wagner, a. o. Prof. a. d. Univerf. Gießen. Mit 67 Abbildungen. Nr. 151.

Schulpraxis. Methodik der Volksschule von Dr. R. Senfert, Schuldtr. in Olsnitz i. V. Nr. 50.

Simplicius Simplicissimus von Hans Jakob Christoffel v. Grimmelshausen. In Auswahl herausgegeben von Prof. Dr. F. Bobertag, Dozent an der Universität Breslau. Nr. 138.

Sociologie von Prof. Dr. Thomas Achells in Bremen. Nr. 101.

Spitzenfabrikation. Textil-Industrie II: Weberei, Wirterei, Posamentiererei, Spitzen- und Gardinenfabrikation und Stützfabrikation von Professor Max Gürtler, Direktor der Königl. Technischen Zentralstelle für Textil-Industrie zu Berlin. Mit 27 Figuren. Nr. 185.

Sprachdenkmäler, Gotische, mit Grammatik, Übersetzung und Erläuterungen v. Dr. Herm. Jantzen in Breslau. Nr. 79.

Sprachwissenschaft, Indogermanische, von Dr. R. Meringer, Prof. an der Universität Graz. Mit einer Tafel. Nr. 59.

— **Romanische**, von Dr. Adolf Zauner, k. k. Realschulprof. in Wien. Nr. 128.

Stammeskunde, Deutsche, von Dr. Rudolf Much, Privatdozent an d. Universität Wien. Mit 2 Karten und 2 Tafeln. Nr. 126.

Statik. I. Teil: Die Grundlehren der Statik starrer Körper von W. Hauber, diplom. Ingenieur. Mit 82 Fig. Nr. 178.

— **II. Teil:** Angewandte Statik. Mit 61 Figuren. Nr. 179.

Stenographie. Lehrbuch der Vereinfachten Deutschen Stenographie (Einigungssystem Stolze - Schrey) nebst Schlüssel, Leseübungen und einem Anhang von Dr. Amfel, Oberlehrer des Kadettenhauses in Oranienstein. Nr. 86.

Sammlung Götschen

Je in elegantem
Leinwandband

80 Pf.

G. J. Götschen'sche Verlags-handlung, Leipzig.

Stereochemie von Dr. E. Webedind, Privatdozent an der Universität Tübingen. Mit 34 Abbild. Nr. 201.

Stereometrie von Dr. R. Glaser in Stuttgart. Mit 44 Figuren. Nr. 97.

Stilkunde von Karl Otto Hartmann, Gewerbeschulvorstand in Lehr. Mit 7 Vollbildern und 195 Text-Illustrationen. Nr. 80.

Technologie, Allgemeine chemische, von Dr. Gust. Rauter in Charlottenburg. Nr. 113.

Farbstoffe, Die, mit besonderer Berücksichtigung der synthetischen Methoden von Dr. Hans Bucherer, Privatdozent an der Kgl. Techn. Hochschule D. esden. Nr. 214.

Telegraphie, Die elektrische, von Dr. Ludwig Reilstab. Mit 19 Fig. Nr. 172.

Textil-Industrie II: Weberei, Wollerei, Posamentiererei, Spitzen- und Gardinenfabrikation und Stizfabrikation von Prof. Max Gürtler, Dir. der königlichen Techn. Zentralfabrik für Textil-Industrie zu Berlin. Mit 27 Fig. Nr. 185.

— III: Wäscherei, Bleicherei, Färberei und ihre Hilfsstoffe von Dr. Wilh. Massot, Lehrer an der Preuß. höh. Fachschule für Textilindustrie in Krefeld. Mit 28 Fig. Nr. 186.

Tierbiologie I: Entstehung und Weiterbildung der Tierwelt, Beziehungen zur organischen Natur von Dr. Heinrich Simroth, Professor an der Universität Leipzig. Mit 33 Abbildungen. Nr. 131.

— II: Beziehungen der Tiere zur organischen Natur von Dr. Heinrich Simroth, Prof. an der Universität Leipzig. Mit 35 Abbild. Nr. 132.

Tiergeographie, von Dr. Arnold Jacobi, Professor der Zoologie an der Kgl. Forstakademie zu Tharandt. Mit 2 Karten. Nr. 218.

Tierkunde v. Dr. Franz v. Wagner, Professor an der Universität Gießen. Mit 78 Abbildungen. Nr. 60.

Trigonometrie, Ebene und sphärische, von Dr. Gerh. Hessenberg, Privatdoz. an der Techn. Hochschule in Berlin. Mit 70 Figuren. Nr. 99.

Unterrichtswesen, Das öffentliche, Deutschlands i. d. Gegenwart von Dr. Paul Stöckner, Gymnasialoberlehrer in Zwickau. Nr. 130.

Urgeschichte der Menschheit v. Dr. Moritz Hoernes, Prof. an der Univ. Wien. Mit 48 Abbild. Nr. 42.

Versicherungsmathematik von Dr. Alfred Loewy, Prof. an der Univ. Freiburg i. B. Nr. 180.

Völkerkunde von Dr. Michael Haberlandt, Privatdozent an der Univ. Wien. Mit 56 Abbild. Nr. 73.

Volkslied, Das deutsche, ausgewählt und erläutert von Professor Dr. Jul. Sahr. Nr. 25.

Volkswirtschaftslehre v. Dr. Carl Johs. Suchs, Professor an der Universität Freiburg i. B. Nr. 133.

Volkswirtschaftspolitik von Geh. Regierungsrat Dr. R. van der Borgh, vortr. Rat im Reichsamt des Innern in Berlin. Nr. 177.

Waltharilied, Das, im Versmaße der Urchrift übersetzt und erläutert von Prof. Dr. H. Althof, Oberlehrer a. Realgymnasium i. Weimar. Nr. 46.

Walther von der Vogelweide mit Auswahl aus Minnefang u. Spruchdichtung. Mit Anmerkungen und einem Wörterbuch von Otto Guntter, Prof. a. d. Oberrealschule und a. d. Techn. Hochschule in Stuttgart. Nr. 23.

Warenkunde, von Dr. Karl Hassack, Professor an der Wiener Handelsakademie. 1. Teil: Unorganische Waren. Mit 40 Abbildungen. Nr. 222.

Wärme. Theoretische Physik II. Teil: Licht und Wärme. Von Dr. Gustav Jäger, Professor an der Universität Wien. Mit 47 Abbild. Nr. 77.

Wäscherei. Textil-Industrie III: Wäscherei, Bleicherei, Färberei und ihre Hilfsstoffe von Dr. Wilh. Massot, Lehrer an der Preuß. höh. Fachschule für Textilindustrie in Krefeld. Mit 28 Fig. Nr. 186.

Sammlung Göschens

Je in elegantem
Leinwandband

80 Pf.

G. J. Göschens'sche Verlagshandlung, Leipzig.

**Weberei. Textil-Industrie II: We-
berei, Wirkerei, Posamentiererei,
Spizen- und Gardinenfabrikation
und Filzfabrikation von Professor
Max Gürtler, Direktor der Königl.
Techn. Zentralstelle für Textil-In-
dustrie zu Berlin. Mit 27 Figuren.
Nr. 185.**

**Wechselkunde von Dr. Georg Sunk
in Mannheim. Mit vielen Formu-
laren. Nr. 108.**

**Wirkerei. Textil-Industrie II: We-
berei, Wirkerei, Posamentiererei,
Spizen- und Gardinenfabrikation
und Filzfabrikation von Professor
Max Gürtler, Direktor der Königl.
Technischen Zentralstelle für Textil-
Industrie zu Berlin. Mit 27 Fig.
Nr. 185.**

**Wolfram von Eschenbach. Hart-
mann v. Aue, Wolfram v. Eschen-
bach und Gottfried von Straburg.
Auswahl aus dem höf. Epos mit
Anmerkungen u. Wörterbuch v. Dr.
K. Marold, Prof. a. Kgl. Friedrichs-
kolleg. 3. Königsberg i. Pr. Nr. 22.**

**Wörterbuch, nach der neuen deutsch.
Rechtschreibung von Dr. Heinrich
Klenz. Nr. 200.**

— **Deutsches, v. Dr. Ferd. Dettler,
Prof. an d. Universität Prag. Nr. 64.**

**Zeichenschule von Prof. K. Kimmich
in Ulm. Mit 17 Tafeln in Ton-,
Farben- und Golddruck u. 135 Voll-
und Teigtildern. Nr. 39.**

**Zeichnen, Geometrisches, von H.
Beder, Architekt und Lehrer an d.
Baugewerkschule in Magdeburg,
neu bearb. v. Prof. J. Vonderlinn,
diplom. und staatl. gepr. Ingenieur
in Breslau. Mit 290 Fig. und 23
Tafeln im Text. Nr. 58.**

Göschens Kaufmännische Bibliothek

*Sammlung praktischer kaufmännischer Handbücher, die nach ihrer
ganzen Anlage berufen sein sollen, sowohl im kaufmännischen
Unterricht als in der Praxis wertvolle Dienste zu leisten.*

Bd. 1: Deutsche Handelskorrespondenz von Robert Stern,
Oberlehrer an der Öffentlichen Handelslehranstalt und Dozent
an der Handelshochschule zu Leipzig. Geb. M. 1.80.

**Bd. 2: Deutsch-Französische Handelskorrespon-
denz** von Prof. Th. de Beaux, Oberlehrer an der Öffentlichen
Handelslehranstalt und Lektor an der Handelshochschule zu
Leipzig. Geb. M. 3.—.

Bd. 3: Deutsch-Englische Handelskorrespondenz
von John Montgomery, Director, and Hon Secy, City of Liverpool
School of Commerce, University College in Liverpool. Geb. M. 3.—.

Bd. 4: Deutsch-Italienische Handelskorrespondenz
von Professor Alberto de Beaux, Oberlehrer am Königl. Institut
S. S. Annunziata in Florenz. Geb. M. 3.—.

**Bd. 5: Deutsch-Portugiesische Handelskorre-
spondenz** von Carlos Helbling, Professor am Nationalkolleg
und am polytechn. Liceum in Lissabon. Geb. M. 3.—.

Sammlung Schubert.

Sammlung mathematischer Lehrbücher,
die, auf wissenschaftlicher Grundlage beruhend, den Bedürfnissen des Praktikers Rechnung tragen und zugleich durch eine leicht faßliche Darstellung des Stoffs auch für den Nichtfachmann verständlich sind.

G. J. Göschen'sche Verlagshandlung in Leipzig.

Verzeichnis der bis jetzt erschienenen Bände:

- | | |
|---|--|
| 1 Elementare Arithmetik und Algebra von Prof. Dr. Hermann Schubert in Hamburg. M. 2.80. | 12 Elemente der darstellenden Geometrie von Dr. John Schröder in Hamburg. M. 5.—. |
| 2 Elementare Planimetrie von Prof. W. Pflieger in Münster i. E. M. 4.80. | 13 Differentialgleichungen von Prof. Dr. L. Schlesinger in Klausenburg. 2. Auflage. M. 8.—. |
| 3 Ebene und sphärische Trigonometrie von Dr. F. Bohnert in Hamburg. M. 2.—. | 14 Praxis der Gleichungen von Professor C. Runge in Hannover. M. 5.20. |
| 4 Elementare Stereometrie von Dr. F. Bohnert in Hamburg. M. 2.40. | 19 Wahrscheinlichkeits- und Ausgleichungs-Rechnung von Dr. Norbert Herz in Wien. M. 8.—. |
| 5 Niedere Analysis I. Teil: Kombinatorik, Wahrscheinlichkeitsrechnung, Kettenbrüche und diophantische Gleichungen von Professor Dr. Hermann Schubert in Hamburg. M. 3.60. | 20 Versicherungsmathematik von Dr. W. Grossmann in Wien. M. 5.—. |
| 6 Algebra mit Einschluß der elementaren Zahlentheorie von Dr. Otto Pund in Altona. M. 4.40. | 25 Analytische Geometrie des Raumes II. Teil: Die Flächen zweiten Grades von Professor Dr. Max Simon in Straßburg. M. 4.40. |
| 7 Ebene Geometrie der Lage von Prof. Dr. Rud. Böger in Hamburg. M. 5.—. | 27 Geometrische Transformationen I. Teil: Die projektiven Transformationen nebst ihren Anwendungen von Professor Dr. Karl Doehlemann in München M. 10.—. |
| 8 Analytische Geometrie der Ebene von Professor Dr. Max Simon in Straßburg. M. 6.—. | 29 Allgemeine Theorie der Raumkurven und Flächen I. Teil von Professor Dr. Victor Kommerell in Reutlingen und Professor Dr. Karl Kommerell in Heilbronn M. 4.80. |
| 9 Analytische Geometrie des Raumes I. Teil: Gerade, Ebene, Kugel von Professor Dr. Max Simon in Straßburg. M. 4.—. | 31 Theorie der algebraischen Funktionen und ihrer Integrale von Oberlehrer E. Landfriedt in Straßburg. M. 8.50. |
| 10 Differentialrechnung von Prof. Dr. Frz. Meyer in Königsberg. M. 9.—. | |



b89102108024a

Schubert.

Verlagshandlung, Leipzig.

- | | |
|---|--|
| <p>32 Theorie und Praxis der Reihen von Prof. Dr. C. Runge in Hannover. M. 7.—.</p> <p>34 Liniengeometrie mit Anwendungen I. Teil von Professor Dr. Konrad Zindler in Innsbruck. M. 12.—.</p> <p>35 Mehrdimensionale Geometrie I. Teil: Die linearen Räume von Professor Dr. P. H. Schoute in Groningen. M. 10.—.</p> <p>39 Thermodynamik I. Teil von Professor Dr. W. Voigt in Göttingen. M. 10.—.</p> <p>40 Mathematische Optik von Prof. Dr. J. Classen in Hamburg. M. 6.—.</p> | <p>41 Theorie der Elektrizität und des Magnetismus I. Teil: Elektrostatik und Elektrodynamik von Prof. Dr. J. Classen in Hamburg. M. 5.—.</p> <p>44 Allgemeine Theorie der Raumkurven und Flächen II. Teil von Professor Dr. Victor Kommerell in Reutlingen und Professor Dr. Karl Kommerell in Heilbronn. M. 5.80.</p> <p>45 Niedere Analysis II. Teil: Funktionen, Potenzreihen, Gleichungen von Professor Dr. Hermann Schubert in Hamburg. M. 3.80.</p> <p>46 Thetafunktionen und hyperelliptische Funktionen von Oberlehrer E. Landfriedt in Straßburg. M. 4.50.</p> |
|---|--|

In Vorbereitung bzw. projektiert sind:

- | | |
|---|--|
| <p>Integralrechnung von Professor Dr. Franz Meyer in Königsberg.</p> <p>Elemente der Astronomie von Dr. Ernst Hartwig in Bamberg.</p> <p>Mathematische Geographie von Dr. Ernst Hartwig in Bamberg.</p> <p>Darstellende Geometrie II. Teil: Anwendungen der darstellenden Geometrie von Professor Erich Geyger in Kassel.</p> <p>Geschichte der Mathematik von Prof. Dr. A. von Braunmühl und Prof. Dr. S. Günther in München.</p> <p>Dynamik von Professor Dr. Karl Heun in Karlsruhe.</p> <p>Technische Mechanik von Prof. Dr. Karl Heun in Karlsruhe.</p> <p>Geodäsie von Professor Dr. A. Galle in Potsdam.</p> <p>Allgemeine Funktionentheorie von Dr. Paul Epstein in Straßburg.</p> <p>Räumliche projektive Geometrie.</p> <p>Geometrische Transformationen II. Teil von Professor Dr. Karl Doehle-mann in München.</p> <p>Theorie der höheren algebraischen Kurven.</p> <p>Elliptische Funktionen.</p> | <p>Allgemeine Formen- und Invariantentheorie von Professor Dr. Jos. Wellstein in Gießen.</p> <p>Mehrdimensionale Geometrie II. Teil von Professor Dr. P. H. Schoute in Groningen.</p> <p>Liniengeometrie II. Teil von Professor Dr. Konrad Zindler in Innsbruck.</p> <p>Kinematik von Professor Dr. Karl Heun in Karlsruhe.</p> <p>Angewandte Potentialtheorie von Oberlehrer Grimsehl in Hamburg.</p> <p>Theorie der Elektrizität und des Magnetismus II. Teil: Magnetismus und Elektromagnetismus von Professor Dr. J. Classen in Hamburg.</p> <p>Thermodynamik II. Teil von Professor Dr. W. Voigt in Göttingen.</p> <p>Elektromagnet. Lichttheorie von Prof. Dr. J. Classen in Hamburg.</p> <p>Gruppen- u. Substitutionentheorie von Prof. Dr. E. Netto in Gießen.</p> <p>Theorie der Flächen dritter Ordnung.</p> <p>Mathematische Potentialtheorie.</p> <p>Festigkeitslehre für Bauingenieure von Dr. ing. H. Reißner in Berlin.</p> |
|---|--|

Elemente der Stereometrie

von

Prof. Dr. Gustav Holzmüller.

- Band I: Die Lehrsätze und Konstruktionen.** Mit 282 Figuren. Preis brosch. Mk. 6.—, geb. Mk. 6.60.
- „ **II: Die Berechnung einfach gestalteter Körper.** Mit 156 Figuren. Preis brosch. Mk. 10.—, geb. Mk. 10.80.
- „ **III: Die Untersuchung u. Konstruktion schwierigerer Raumgebilde.** Mit 126 Figuren. Preis brosch. Mk. 9.—, geb. Mk. 9.80.
- „ **IV: Fortsetzung der schwierigeren Untersuchungen.** Mit 89 Figuren. Preis brosch. Mk. 9.—, geb. Mk. 9.80.

Dieses Werk dürfte wohl einzig in seiner Art dastehen, denn in so umfassender und gründlicher Weise ist die Stereometrie noch nicht behandelt worden. Das Wort „elementar“ ist dabei so zu nehmen, daß die höhere Analysis und im allgemeinen auch die analytische Raumgeometrie ausgeschlossen bleiben, während die synthetische neuere Geometrie in den Kreis der Betrachtungen hineingezogen wird, soweit es die Methoden der darstellenden Geometrie erfordern.

Alle Figuren, auf die ganz besondere Sorgfalt verwendet worden ist, sind streng konstruiert, und fast jede ist ein Beispiel der darstellenden Geometrie.

Trotz des elementaren Charakters geht diese neue Stereometrie weit über das übliche Ziel hinaus, gibt neben den Lehrsätzen umfangreiches Übungsmaterial, betont die Konstruktion und die Berechnung gleichmäßig und wird an Vielseitigkeit und Gediegenheit des Inhalts wohl von keinem der hervorragenderen Lehrbücher erreicht.

G. J. Göschen'sche Verlagshandlung in Leipzig.

89102108024



B89102108024A

